

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-214735

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

---

(51)Int.Cl.

G03C 1/498

G03C 1/74

---

(21)Application number : 2001-346071

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.2001

(72)Inventor : YAMADA SUMUTO  
YOSHIOKA YASUHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 2000351524    Priority date : 17.11.2000    Priority country : JP

---

**(54) HEAT DEVELOPING METHOD OF HEAT DEVELOPING PHOTOSENSITIVE MATERIAL**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat developing method by which a heat developing photosensitive material having high heat developing activity can be rapidly developed by heat with high sensitivity and images having no irregular density and high preserving property can be obtained.

**SOLUTION:** In the heat developing method of a heat developing photosensitive material having an image forming layer containing at least photosensitive silver halides, non-photosensitive organic silver salts, a reducing agent for the silver ion and a binder on one surface of a support by using a heat developing device having a heat developing part, the heat developing photosensitive material contains a compound expressed by general formula (D), and the binder in the image forming layer has  $\geq 20^{\circ}$  C glass transition temperature. The heat developing part has a heating means composed of a plate heater arranged in a planar or curved face state. A plurality of press rollers are disposed along one surface of the planar plate heater to face the heater. The heat developing photosensitive material is made to pass through between the press rollers and the planar plate heater by a carrying means.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-214735

(P2002-214735A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
	5 0 1		5 0 1
	5 0 4		5 0 4
1/74	3 5 1	1/74	3 5 1
		審査請求 未請求 請求項の数11	〇 L (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願2001-346071 (P2001-346071)

(22) 出願日 平成13年11月12日 (2001. 11. 12)

(31) 優先権主張番号 特願2000-351524 (P2000-351524)

(32) 優先日 平成12年11月17日 (2000. 11. 17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山田 澄人  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 吉岡 康弘  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

F ターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA12  
BA14 BB00 BB27 BB28 BB39  
BC01 CB00 CB03 CB20

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料の熱現像方法

(57) 【要約】

【課題】 熱現像活性が高い熱現像感光材料を高感度で迅速に熱現像することができ、しかも、濃度ムラがなく、保存性が高い画像を得ることができる熱現像方法を提供すること。

【解決手段】 支持体の一方面上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料を、熱現像部を有する熱現像装置にて熱現像する方法において、該熱現像感光材料が下記一般式 (D) で表される化合物を含有し、該画像形成層のバインダーのガラス転移温度が20℃以上であり、該熱現像部が、平面状または曲面状に配列されたプレートヒータからなる加熱手段を有し、該平面状プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押さえローラが対向配置され、該押さえローラと平面プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を移送手段により通過することを特徴とする熱現像感光材料の熱現像方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の一方面上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料を、熱現像部を有する熱現像装置にて熱現像する方法において、該熱現像感光材料が下記一般式 (D) で表される化合物および水素結合性化合物を含有し、該熱現像部が、平面状または曲面状に配列されたプレートヒータからなる加熱手段を有し、該平面状プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押さえローラが対向配置され、該押さえローラと平面プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を移送手段により通過することを特徴とする熱現像感光材料の熱現像方法。

一般式 (D)

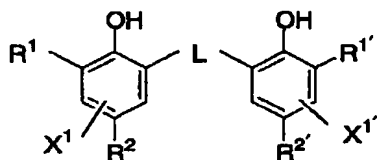


〔一般式 (D) において、 $Q^1$  は炭素原子で  $-NHNH-Q^2$  と結合する芳香族基またはヘテロ環基を表し、 $Q^2$  はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。〕

【請求項 2】 前記還元剤が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 の熱現像感光材料の熱現像方法。

一般式 (I)

## 【化 1】



〔一般式 (I) において、 $R^1$  および  $R^{1'}$  は各々独立にアルキル基を表す。 $R^2$  および  $R^{2'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 $X$  および  $X'$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R^1$  と  $X$ 、 $R^{1'}$  と  $X'$ 、 $R^2$  と  $X$ 、および  $R^{2'}$  と  $X'$  は、互いに結合して環を形成してもよい。 $L$  は  $-S-$  基または  $-CHR^3-$  基を表す。 $R^3$  は水素原子またはアルキル基を表す。〕

【請求項 3】 前記一般式 (D) で表される化合物において、 $Q^2$  がカルバモイル基であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかの熱現像感光材料の熱現像方法。

【請求項 4】 前記一般式 (I) で表される化合物において、 $R^1$  および  $R^{1'}$  が各々独立に 2 級または 3 級のアルキル基であり、 $R^2$  および  $R^{2'}$  が各々独立にアルキル基であり、さらに  $R^3$  が水素原子またはアルキル基であり、 $X$  および  $X'$  はいずれも水素原子であることを特徴とする請求項 2 または 3 のいずれかの熱現像感光材料の熱現像方法。

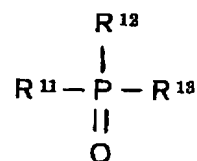
【請求項 5】 前記一般式 (I) で表される化合物において、 $R^1$  および  $R^{1'}$  が各々独立に 3 級アルキル基であり、 $R^2$  および  $R^{2'}$  が各々独立にアルキル基であり、 $R^3$  が水素原子またはアルキル基であることを特徴とする請求項 2 または 3 の熱現像感光材料の熱現像方法。

【請求項 6】 前記一般式 (I) で表される化合物において、 $R^1$  および  $R^{1'}$  が各々独立に 3 級アルキル基であり、 $R^2$  および  $R^{2'}$  が各々独立に炭素数 2 以上のアルキル基であり、 $R^3$  が水素原子であることを特徴とする請求項 5 の熱現像感光材料の熱現像方法。

【請求項 7】 前記水素結合性化合物が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料の熱現像方法。

一般式 (II)

## 【化 2】



〔一般式 (II) において、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  のうち任意の 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。〕

【請求項 8】 該画像形成層のバインダーの平均ガラス転移温度が  $20^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかの熱現像感光材料の熱現像方法。

【請求項 9】 前記バインダーの平均ガラス転移温度が  $23^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 8 の熱現像感光材料の熱現像方法。

【請求項 10】 前記画像形成層が、前記バインダーを水性ラテックスとして含む画像形成層塗布液を塗布、乾燥することにより形成されたことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかの熱現像感光材料の熱現像方法。

【請求項 11】 5 秒 ~ 20 秒で熱現像することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかの熱現像感光材料の熱現像方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料の熱現像方法に関するものである。本発明によれば、熱現像活性が高い熱現像感光材料を高感度で迅速に熱現像することができ、しかも、濃度ムラがなくて保存性が高い画像を得ることができる。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、医療診断用フィルム分野や写真製版フィルム分野において環境保全、省スペースの観点か

ら処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用フィルムおよび写真製版用フィルムとして熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料によれば、溶液系の処理化学薬品を必要とせず、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】一般の画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、特に医療診断用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0004】一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許第3152904号明細書、同3457075号明細書およびD. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette第8版、J. スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第9章、第279頁、1989年)に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例えば、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例えば、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層 (画像形成層) を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば80℃以上) に加熱し、還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許第2910377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。

【0005】熱現像感光材料は処理剤を必要とせず、かつ多量の廃材も排出することがない。このため、近年重視されてきている環境への負荷が少ない優れたシステムとして熱現像感光材料は市場で広がりを見せている。それに伴って、熱現像装置の小型化が切望されている。これは、熱現像装置の設置場所の低減や如何なる場所にでも設置可能であることが望まれているためである。また、処理量の増大が著しくなってきたことから、更なる処理量の向上も望まれている。このためには熱現像装置の小型化と現像速度向上を図ることが必要であり、そのような熱現像装置に対応できる熱現像感光材料を開発す

ることが望まれていた。現像速度を上げるためには種々の現像促進剤を添加したりすることが考えられるが、このような手段を用いると現像ムラが発生し、感度や最大濃度との両立が難しくなるという問題があった。更に、熱現像感光材料は熱現像後にも画像形成に必要な要素が感光材料中に残るため、現像速度を上げるために現像活性を高くすると画像保存性が悪化してしまうという問題もあった。このため、更に、熱現像活性と画像保存性をも両立させることが依然として最大の課題となっていた。

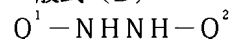
【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの従来技術の問題点に鑑みて、本発明は、熱現像活性が高い熱現像感光材料を高感度で迅速に熱現像することができ、しかも、濃度ムラがなくて保存性が高い画像を得ることができる熱現像方法を提供することを課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、熱現像感光材料に用いる材料を特定し、かつ、熱現像を行う熱現像部の構造を限定することによって、課題を解決することができることを見出し、以下の本発明に到達した。すなわち本発明は、支持体の一方面上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する画像形成層を有する熱現像感光材料を、熱現像部を有する熱現像装置にて熱現像する方法において、該熱現像感光材料が下記一般式 (D) で表される化合物および水素結合性化合物を含有し、該熱現像部が、平面状または曲面状に配列されたプレートヒータからなる加熱手段を有し、該平面状プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押さえローラが対向配置され、該押さえローラと平面プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を移送手段により通過されることを特徴とする熱現像感光材料の熱現像方法を提供する。

一般式 (D)



〔一般式 (D) において、 $Q^1$  は炭素原子で  $-NH-NH-Q^2$  と結合する芳香族基またはヘテロ環基を表し、 $Q^2$  はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルホニル基またはスルファモイル基を表す。〕

【0008】熱現像感光材料に用いる還元剤は下記一般式 (I) で表される化合物であることが好ましい。

一般式 (I)

【化3】

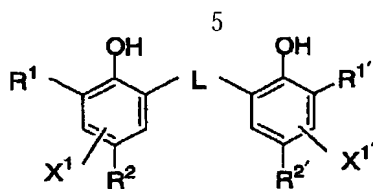
10

20

30

40

50



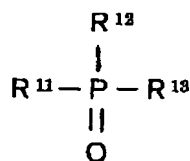
〔一般式 (I) において、 $R^1$  および  $R^{1'}$  は各々独立にアルキル基を表す。 $R^2$  および  $R^{2'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。 $X$  および  $X'$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R^1$  と  $X$ 、 $R^{1'}$  と  $X'$ 、 $R^2$  と  $X$ 、および  $R^{2'}$  と  $X'$  は、互いに結合して環を形成してもよい。 $L$  は  $-S-$  基または  $-CHR^3-$  基を表す。 $R^3$  は水素原子またはアルキル基を表す。〕

一般式 (D) で表される化合物の中では、 $Q^2$  がカルバモイル基である化合物； $R^1$  および  $R^{1'}$  が各々独立に2級または3級のアルキル基であり、 $R^2$  および  $R^{2'}$  が各々独立にアルキル基であり、さらに  $R^3$  が水素原子またはアルキル基であり、 $X$  および  $X'$  はいずれも水素原子である化合物； $R^1$  および  $R^{1'}$  が各々独立に3級アルキル基であり、 $R^2$  および  $R^{2'}$  が各々独立にアルキル基であり、 $R^3$  が水素原子またはアルキル基である化合物； $R^1$  および  $R^{1'}$  が各々独立に3級アルキル基であり、 $R^2$  および  $R^{2'}$  が各々独立に炭素数2以上のアルキル基であり、 $R^3$  が水素原子である化合物が好ましい。

【0009】水素結合性化合物は下記一般式 (II) で表される化合物であることが好ましい。

一般式 (II)

【化4】



〔一般式 (II) において、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  のうち任意の2つが互いに結合して環を形成してもよい。〕

【0010】熱現像感光材料の画像形成層のバインダーの平均ガラス転移温度は20℃以上、特に23℃～60℃であることが好ましい。また、画像形成層は、バインダーを水性ラテックスとして含む画像形成層塗布液を塗布、乾燥することにより形成されたものであることが好ましい。本発明の方法では、5秒～20秒で熱現像することが好ましい。

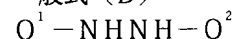
【0011】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の熱現像感

光材料の熱現像方法について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値を各々最小値および最大値として含む範囲を示す。本発明の熱現像方法に用いる熱現像感光材料は、支持体の一方面上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する画像形成層を有する。そして、該熱現像感光材料は、一般式 (D) で表される化合物および水素結合性化合物を含有しており、熱現像活性が高く、高感度で迅速現像が可能であるという特徴を有している。本発明の熱現像方法は、このような熱現像感光材料を、特定の構造を有する熱現像装置で熱現像する。本発明で用いる熱現像装置は、熱現像部が平面状または曲面状に配列されたプレートヒータからなる加熱手段を有し、該平面状プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押さえローラが対向配置されている。本発明の熱現像方法では、押さえローラと平面プレートヒータとの間を熱現像感光材料を移送手段により通過させることによって熱現像する。このような方法で熱現像を行えば、画像ムラがなくて保存性が良好な画像を迅速に形成することができる。以下において、本発明で用いる熱現像感光材料に使用する材料について順に説明する。

【0012】まず、一般式 (D) で表される化合物について説明する。

一般式 (D)



(式中、 $Q^1$  は炭素原子で  $-NH-NH-Q^2$  と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 $Q^2$  はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す)

【0013】 $Q^1$  で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

【0014】これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホ

ンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

【0015】 $Q^2$ で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、*N*-エチルカルバモイル、*N*-プロピルカルバモイル、*N*-sec-ブチルカルバモイル、*N*-オクチルカルバモイル、*N*-シクロヘキシルカルバモイル、*N*-tert-ブチルカルバモイル、*N*-ドデシルカルバモイル、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、*N*-オクタデシルカルバモイル、*N*-(3-(2-(4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル)カルバモイル、*N*-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、*N*-フェニルカルバモイル、*N*-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、*N*-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、*N*-ナフチルカルバモイル、*N*-3-ピリジルカルバモイル、*N*-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

【0016】 $Q^2$ で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。 $Q^2$ で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

【0017】 $Q^2$ で表されるアリールオキシカルボニル

基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。 $Q^2$ で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

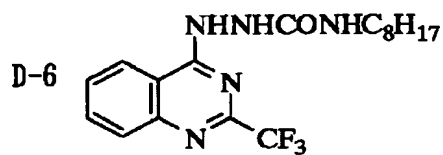
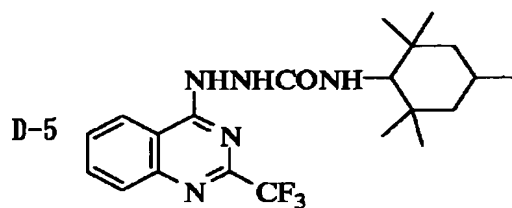
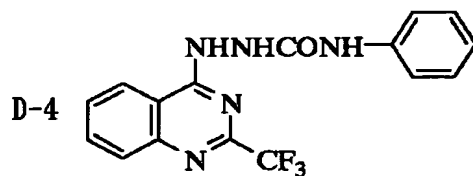
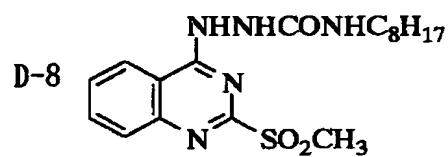
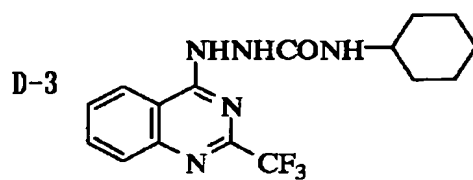
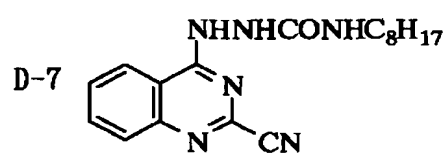
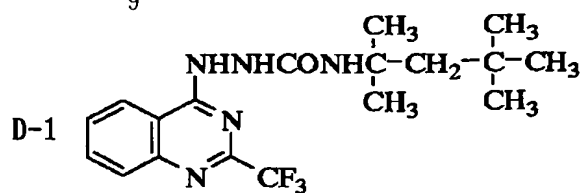
【0018】 $Q^2$ で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0～50、より好ましくは炭素数6～40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、*N*-エチルスルファモイル基、*N*-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、*N*-デシルスルファモイル、*N*-ヘキサデシルスルファモイル、*N*-(3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル)スルファモイル、*N*-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、*N*-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。 $Q^2$ で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記の $Q^1$ で表される5～7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

【0019】次に、式(D)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。 $Q^1$ としては5～6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、 $Q^2$ はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

【0020】以下に、一般式(D)で表される化合物の具体例を示すが、本発明に用いられる化合物はこれらの具体例によって限定されるものではない。なお、本明細書の構造式において、(t)はtertiaryの略であり、(i)はisoの略であり、何も表記されていないアルキル基等は直鎖(normal)であることを示す。

【0021】

【化5】



【0022】

【化6】

(7)

11

D-9



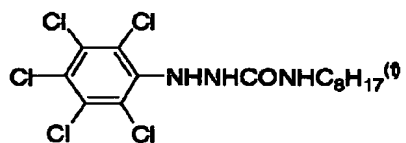
【0023】

【化7】

D-10

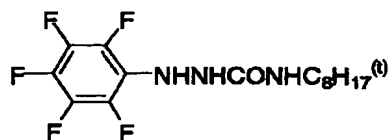


D-11

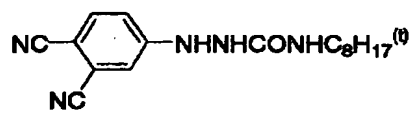


10

D-12

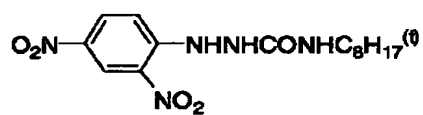


D-13

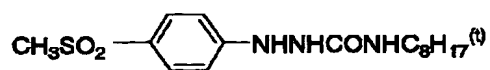


20

D-14



D-15

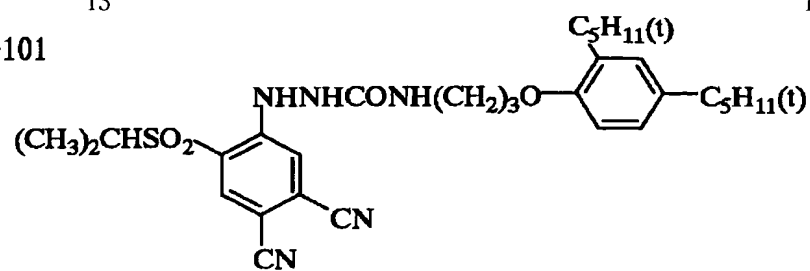




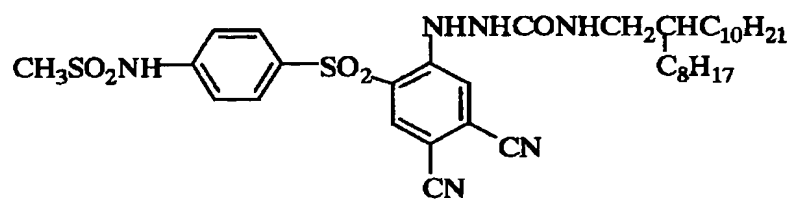
13

14

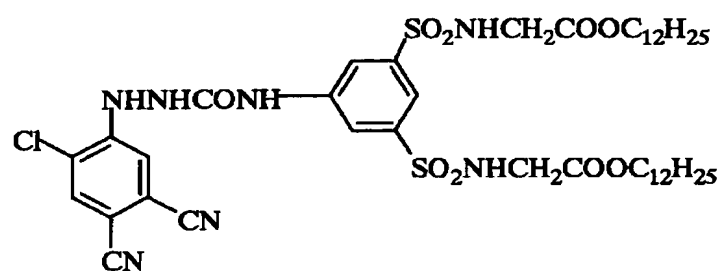
D-101



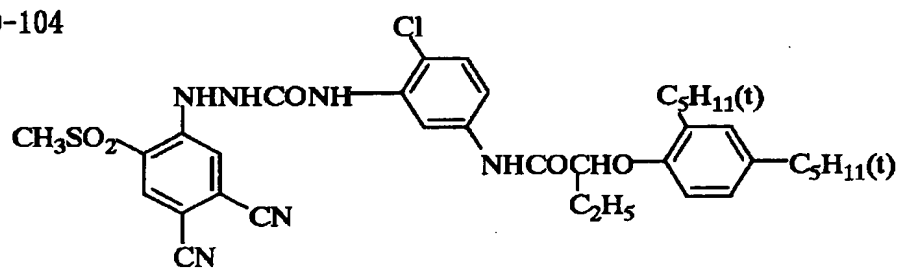
D-102



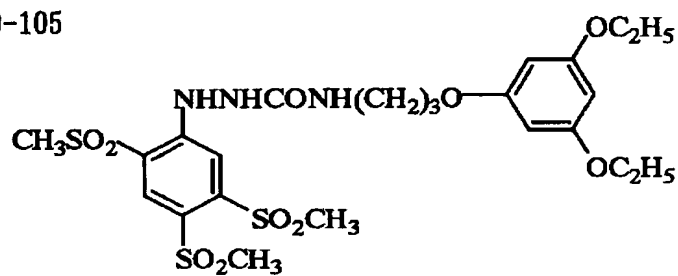
D-103



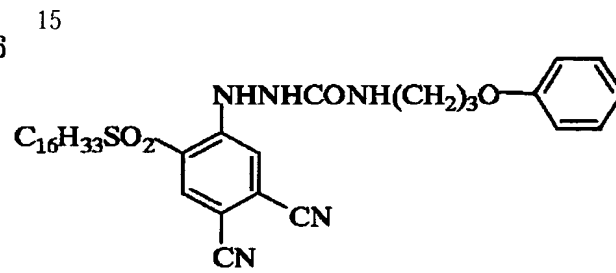
D-104



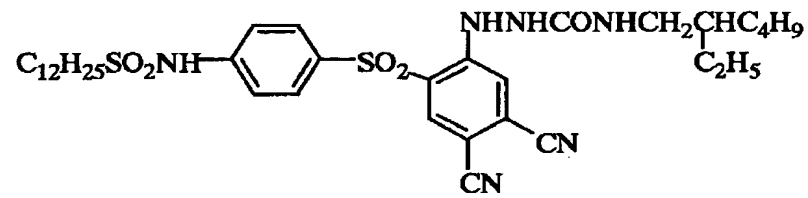
D-105



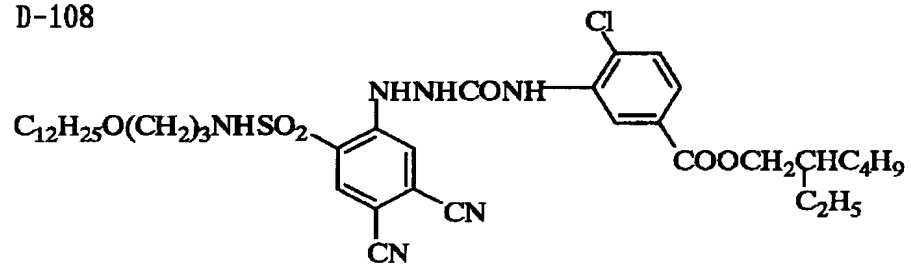
D-106



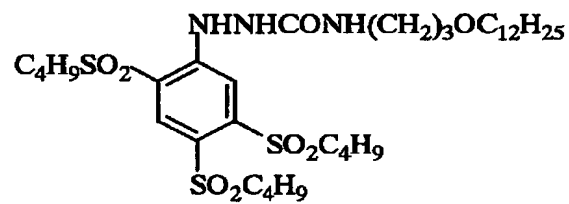
D-107



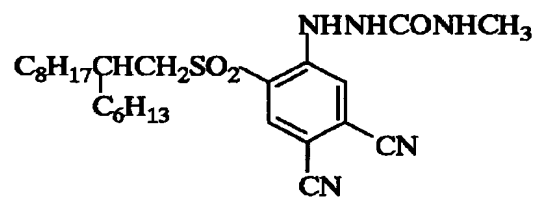
D-108



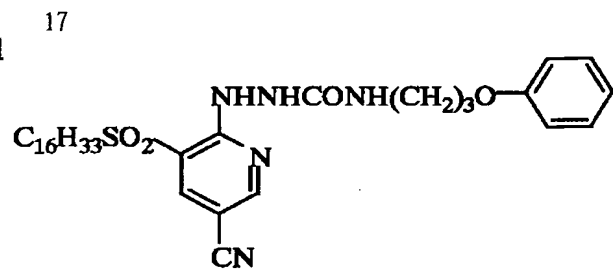
D-109



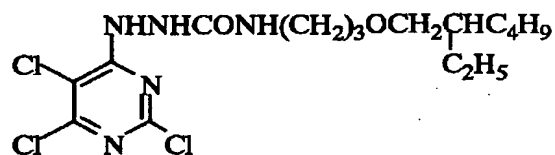
D-110



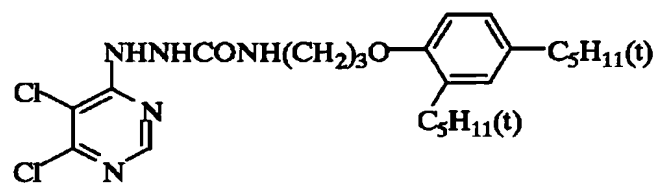
D-111



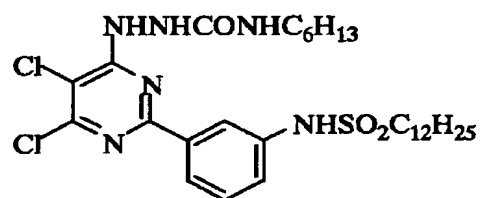
D-112



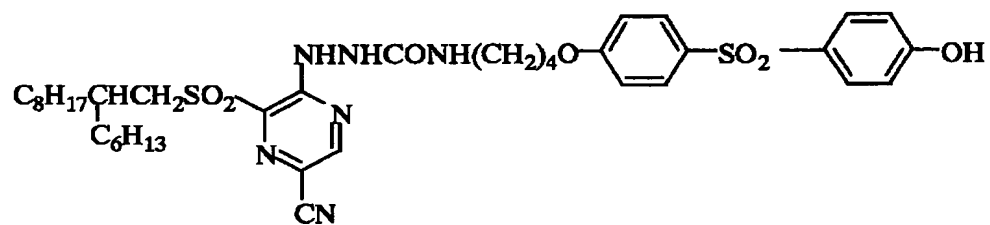
D-113

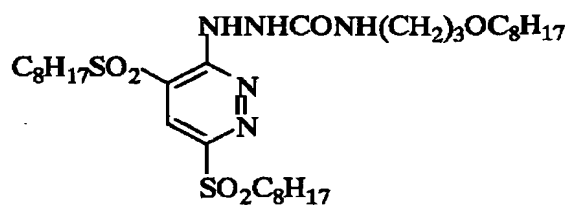


D-114

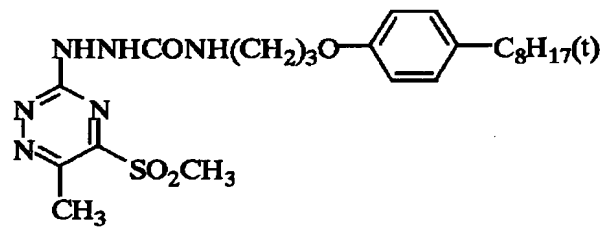


D-115

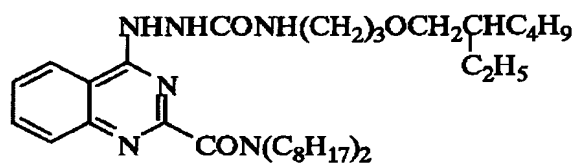


D-116<sup>19</sup>

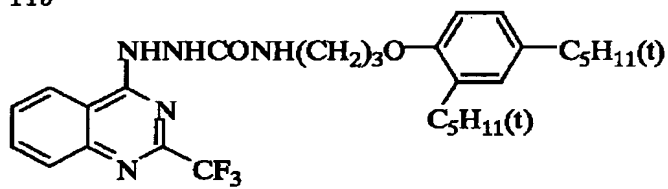
D-117



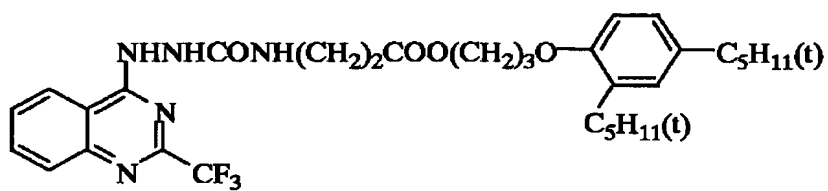
D-118



D-119



D-120

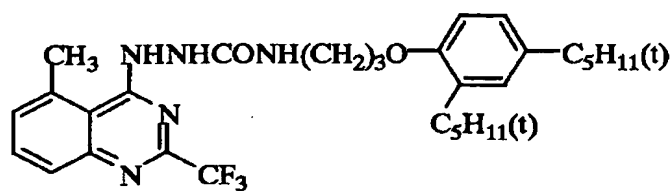


【0027】

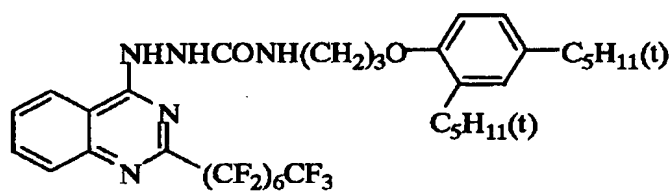
【化11】

21  
D-121

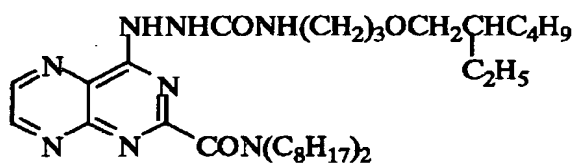
22



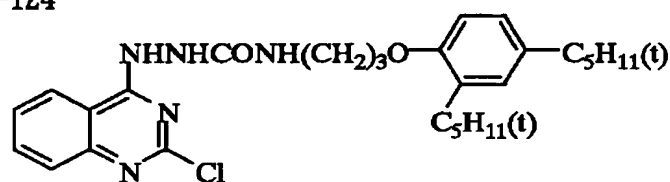
D-122



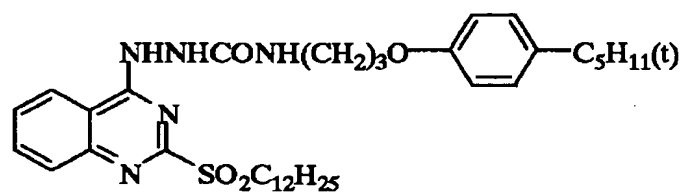
D-123

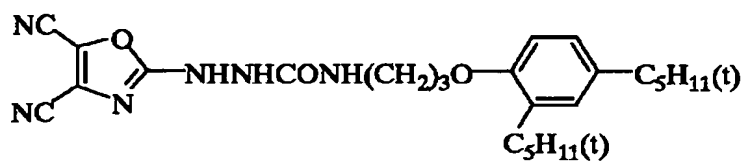


D-124



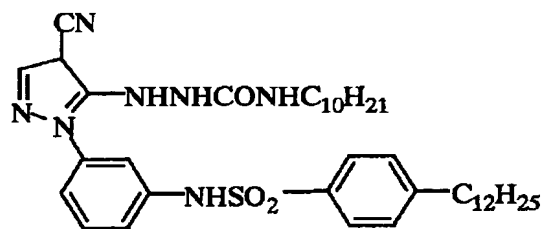
D-125



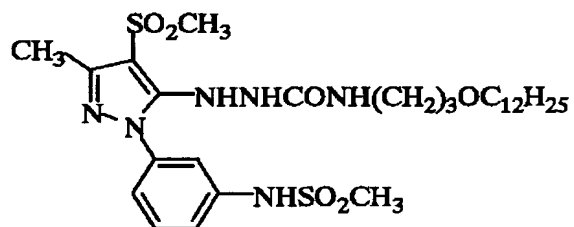


D-132

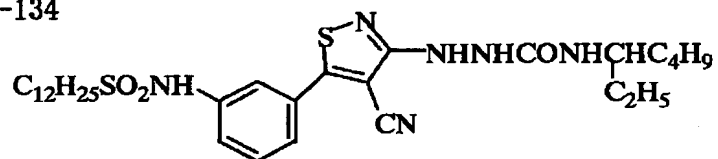
25



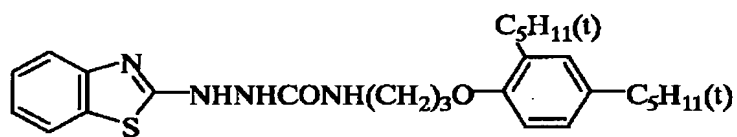
D-133



D-134



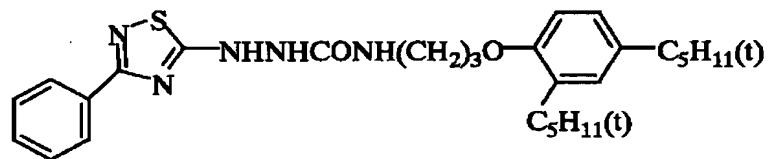
D-135



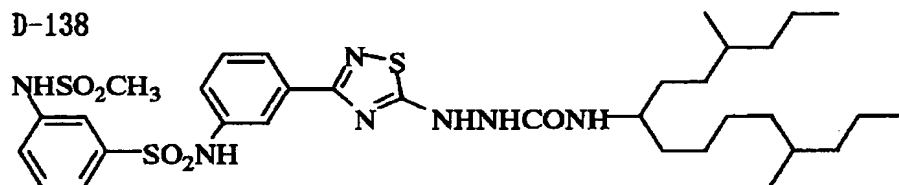
D-136



D-137



D-138



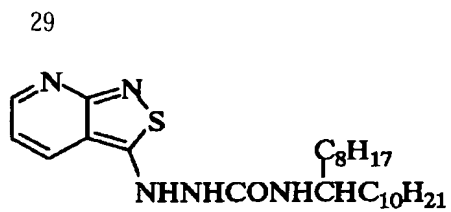
【0030】

【化14】

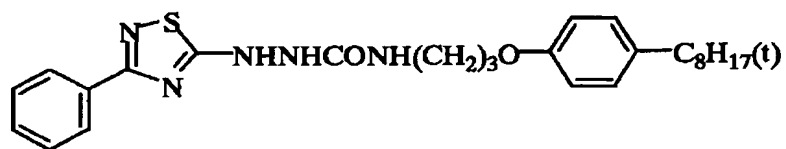
CS(=O)(=O)Nc1ccc(CS2=NC(=NS2)NNC(=O)NCCCOc3ccc(CCCCC)cc3CCCC)cc1CCCC(C)CCNC(=O)NNc1nc2c(s1)nc(Cc3ccc(NCS)cc3)n2CC1=CC=C(C=C1)C(C)(C)OCCNC(=O)NNc2nc3ccncc3o2CS(=O)c1ccc2nc(s2)c1NNNC(=O)N(CCCOCC(C)CC)CCCCCCCC[illegible]CCCCCc1ccc(OC(=O)NNc2c3ncnc3nc2S)cc1CCCCN#NNC(=O)NCCCCOC12=NC=CC3=C1N=CN=C3S2



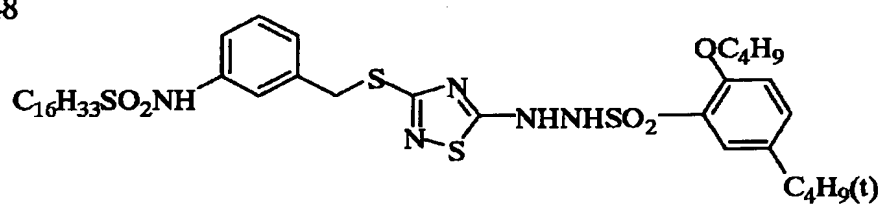
D-146



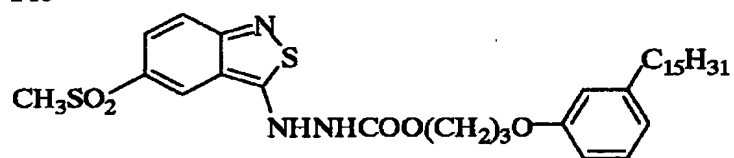
D-147



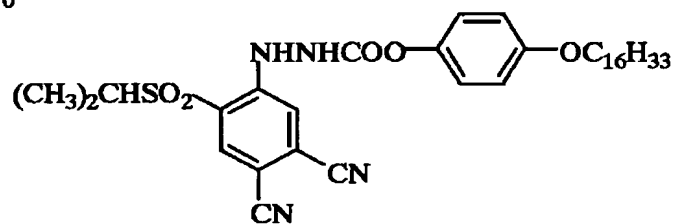
D-148



D-149

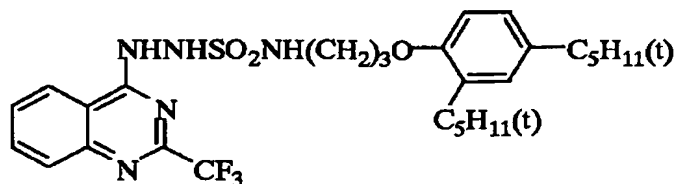


D-150

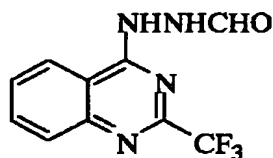


31  
D-151

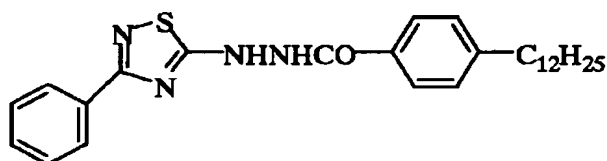
32



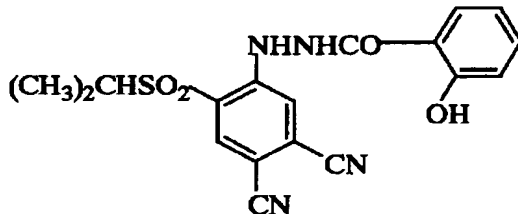
D-152



D-153



D-154



【0033】一般式(D)で表される化合物は、特開平9-152702号公報、同8-286340号公報、同9-152700号公報、同9-152701号公報、同9-152703号公報、および同9-152704号公報等に記載の方法に従って合成することができる。一般式(D)で表される化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物、乳化物、オイルプロテクト分散物などいかなる方法で材料に添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。一般式(D)の化合物は熱現像感光材料の支持体上の構成層に用いることができるが、画像形成層もしくはその隣接層に用いることが好ましく、画像形成層に用いることがより好ましい。

【0034】一般式(D)の化合物の使用量は用いられる還元剤に対して0.01~100モル%の範囲で使用するが好ましい。より好ましい使用量は還元剤に対して0.1~50モル%の範囲で、さらに好ましくは0.5~20モル%の範囲、最も好ましくは1~10モ

ル%の範囲である。

【0035】本発明では、画像形成層のバインダーとして、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が20℃以上であるバインダーを用いる。本明細書では、T<sub>g</sub>が20℃以上であるバインダーを「高T<sub>g</sub>バインダー」、T<sub>g</sub>が20℃以上であるポリマーを「高T<sub>g</sub>ポリマー」と呼ぶことができる。バインダーのT<sub>g</sub>は、20℃~80℃であることが好ましく、23℃~60℃であることがより好ましい。T<sub>g</sub>の異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均が上記の範囲に入ることが好ましい。

【0036】なお、本明細書においてT<sub>g</sub>は下記の式で計算される値を示す。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X<sub>i</sub>はi番目のモノマーの重量分率(ΣX<sub>i</sub>=1)、T<sub>gi</sub>はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただしΣはi=1からnまでの和である。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値(T<sub>gi</sub>)はPolyme

r Handbook (3<sup>rd</sup> Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-interscience, 1989)) の値を採用した。

【0037】本発明で用いるポリマーは、T<sub>g</sub>が20℃以上になるように下記に示すモノマー群から独立かつ自由に組み合わせた単独または共重合体が好ましい。使用可能なモノマー単位に特に制限はなく、通常のラジカル重合またはイオン重合で重合可能なものであれば好適に用いることができる。

#### 【0038】モノマー群

##### 1) オレフィン・ジエン類

エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-n-プロピル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、1-α-ナフチル-1, 3-ブタジエン、1-β-ナフチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1-プロモ-1, 3-ブタジエン、1-クロロブタジエン、2-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 2, 5-トリビニルシクロヘキサンなど

【0039】2) α, β-不飽和カルボン酸およびその塩類

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなど

#### 【0040】3) α, β-不飽和カルボン酸の誘導体

##### 3 a) アルキルアクリレート類

メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブromoエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、5-ヒ

ドロキシペンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、ω-メトキシポリエチレングリコールアクリレート (ポリオキシエチレンの付加モル数: n = 2~100のもの)、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、1-プロモ-2-メトキシエチルアクリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなど

##### 【0041】3 b) アルキルメタクリレート類

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アリルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、ω-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (ポリオキシエチレンの付加モル数: n = 2~100のもの)、ポリエチレングリコールモノメタクリレート (ポリオキシエチレンの付加モル数: n = 2~100のもの)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (ポリオキシプロピレンの付加モル数: n = 2~100のもの)、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、3-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレートなど

【0042】3 c) 不飽和多価カルボン酸のエステル類  
マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル、タコン酸ジブチル、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチルなど

##### 【0043】3 d) 多官能アルコールのエステル類

エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート（ポリオキシプロピレンの付加モル数：n=2~100のもの）など

【0044】3e)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のアミド類

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸、メチレンビスアクリルアミド、ジメタクリロイルペラジンなど

【0045】4) 不飽和ニトリル類

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど

【0046】5) スチレンおよびその誘導体

スチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-ビニル安息香酸、p-ビニル安息香酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、p-スチレンスルホン酸、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレン、p-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなど

【0047】6) ビニルエーテル類

メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど

【0048】7) ビニルエステル類

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、メトキシ酢酸ビニル、フェニル酢酸ビニルなど

【0049】8) その他の重合性単量体

N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ジビニルスルホン、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、2-ビニルオキサゾリン、2-イソプロペニルオキサゾリンなど

【0050】これらのモノマーを組み合わせた共重合により合成されるポリマーの物性制御の観点から、必要となるモノマーの1種以上を任意に選択して用いることができる。重合の行い易さの点から、上記のモノマー群のうち、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸誘導体、ビニルエステル類、共役ジエン類、スチレン類が好ましく用いられる。ラテックスとしては主成分がアクリル・メタクリル樹脂、スチレン樹脂、共役ジエン系樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂等の単独または共重合ポリマーからなるものであり、これらの中でも共役ジエン類（例えばイソプレン、ブタジエンなど）の少なくとも1種を構成モノマー成分として有する単独重合体もしくは共重合体であることが特に好ましい。その中でもSBRラテックスが最も好ましい。

【0051】本発明においては画像形成層の高Tgバインダーが25℃、相対湿度60%での平衡含水率が2質量%以下のポリマーであることが好ましい。更に好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後に分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0052】「25℃、相対湿度60%における平衡含水率」とは、25℃、相対湿度60%の雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量 $W^1$ と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量 $W^0$ を用いて以下のように表すことができる。

$$\{(W^1 - W^0) / W^0\} \times 100 \text{ (質量\%)}$$

【0053】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0054】バインダーポリマーの25℃、相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%~1.5質量%、さらに好ましくは0.02質量%~1質量%である。

【0055】以下の表1に本発明で好ましく用いられる高Tgポリマーの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで特に断りの無い限り、各モノマーの組成比を示す数値は質量百分率を、分子量は数平均分子量を表す。多官能モノマーを使用した架橋粒子の場合は分子量の概念が適用不可能であるため記載を省略する。

【0056】

【表1】

番号	組成	Tg (°C)	分子量
P-1	スチレン (80) / ブタジエン (20)	39	架橋
P-2	スチレン (85) / ブタジエン (15)	52	架橋
P-3	スチレン (90) / ブタジエン (7) / アクリル酸 (3)	76	架橋
P-4	スチレン (70) / メタクリル酸ブチル (30)	63	126000
P-5	スチレン (85) / メタクリル酸ブチル (30) / アクリル酸 (5)	63	102000
P-6	スチレン (75) / ブタジエン (15) / メタクリル酸ブチル (10)	37	架橋
P-7	スチレン (80) / アクリル酸2エチルヘキシル (15) / アクリル酸 (5)	66	98000
P-8	スチレン (92) / ブタジエン (5) / アクリル酸 (3)	84	架橋
P-9	メタクリル酸メチル (76) / アクリル酸2エチルヘキシル (22) / エチレングリコールジメタクリレート (2)	55	架橋
P-10	メタクリル酸メチル (60) / アクリル酸メチル (40)	60	263000
P-11	スチレン (80) / ブタジエン (12) / アクリル酸 (3) / ジビニルベンゼン (5)	80	架橋
P-12	tert-ブチルアクリレート (100)	77	169000
P-13	スチレン (74) / ブタジエン (20) / アクリル酸 (6)	31	架橋
P-14	スチレン (71) / ブタジエン (26) / アクリル酸 (3)	24	架橋
P-15	スチレン (69.5) / ブタジエン (28.5) / アクリル酸 (2)	20.5	架橋
P-16	スチレン (70.5) / ブタジエン (26.5) / アクリル酸 (3)	23	架橋

【0057】これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。また、Tgが20℃以上のものとTgが20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。

【0058】本発明において熱現像感光材料の画像形成層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は50質量%以上、より好ましくは70質量%以上が好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/メチルアルコール=90/10、水/メチルアルコール=70/30、水/メ

チルアルコール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ=85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール=85/10/5などがある（数値は質量%）。

【0059】本発明で用いる高Tgポリマーは、画像形成層がこのような水系溶媒の塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、ポリマーのラテックスとして用いることが好ましい。

【0060】ここでいう水系溶媒とは、水または水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを挙げるができる。

【0061】ポリマーのラテックスは、写真感光材料の製造に適用可能なものであればその詳細は特に制限されない。通常、ポリマーのラテックスとしてはポリマーの水非混和性溶媒溶液（例えば酢酸エチル、パーフルオロアルカンなど）を水媒体中で界面活性剤や保護コロイドの存在下で乳化分散した「ポリマー乳化物」や水媒体中でポリマー合成時に直接分散物化された「ポリマーラテックス」などを例として挙げるができる。特に後者のラテックスは粒子微細化が可能な点、分散安定性の良好な点、併用する界面活性剤量が少なく済む点などから本発明には好ましい製造法である。

【0062】本発明で用いることができる高Tgポリマー微細分散物は乳化重合、分散重合、懸濁重合、など通常の重合反応により得ることができる。しかしながら写真感光材料の塗布の多くが水を媒体とし、該共重合体の様な非水溶性物質は水分散物の形態で扱われるため、塗布液調製の観点で乳化重合または分散重合が好ましく、乳化重合で合成されることが特に好ましい。該ラテックスを使用する場合は、通常微粒子の粒径は300nm以下で用いられる。その中でも粒径が200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることが特に好ましい。

【0063】乳化重合法は、例えば、水あるいは水と水に混和しうる有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、アセトンなど）との混合溶媒を分散媒とし、分散媒に対して5～40質量%のモノマー混合物と、モノマーに対して0.05～5質量%の重合開始剤、0.1～20質量%の乳化剤を用い、30～100℃程度、好ましくは60～90℃で3～8時間、攪拌下重合させることにより行われる。分散媒、モノマーの濃度、開始剤量、乳化剤量、反応温度、時間、モノマー添加方法などの条件は使用するモノマーの種類や粒子の目標粒径などを考慮し、適宜設定される。

【0064】乳化重合に好ましく用いられる開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過

酸化物、アゾビスシアノ吉草酸のナトリウム塩等のアゾニトリル化合物、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}等のアゾアミド化合物が挙げられる。この中でも過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

【0065】分散剤としてはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤のいずれも用いることができるが、好ましくはアニオン性界面活性剤である。

【0066】本発明で用いる高Tgラテックスは通常の乳化重合法の手法に則り、容易に合成可能である。一般的な乳化重合の方法については「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に詳しく記載されている。

【0067】本発明で用いる熱現像感光材料の画像形成層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0068】画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、全バインダー/有機銀塩の重量比としては、 $1/10 \sim 10/1$ 、更には $1/5 \sim 4/1$ の範囲が好ましく、全バインダー/ハロゲン化銀の重量比としては $400 \sim 5$ が好ましく、 $200 \sim 10$ の範囲がより好ましい。

【0069】本発明に用いることのできる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)及び還元剤の存在下で、 $80^\circ\text{C}$ 或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号[0048]～[0049]、欧州特許公開E P第0803764 A1号公報の第18頁第24行～第19頁第37行、欧州特許公開E P第0962812 A1号公報に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が $10 \sim 30$ 、好ましくは $15 \sim 28$ )の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好

ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましい。

【0070】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

10 【0071】本発明においてはりん片状の有機銀塩を用いることが好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を1番短い方からa、b、cとした(cはbと同じであってもよい。)とき、短い方の数値a、bで計算し、次のようにしてxを求める。

$$x = b/a$$

【0072】このようにして200個程度の粒子についてxを求め、その平均値x(平均)としたとき、x(平均) $\geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x(\text{平均}) \geq 1.5$ 、より好ましくは $2.0 \geq x(\text{平均}) \geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x(\text{平均}) < 1.5$ である。

【0073】りん片状粒子において、aはbとcを辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。aの平均は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。c/bの平均は好ましくは $1 \sim 6$ 、より好ましくは $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.1 \sim 2$ である。

【0074】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸各々の長さの標準偏差を短軸、長軸各々で割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0075】本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開E P第0803763 A1号公報、欧州特許公開E P第962812 A1号公報を参考とすることができる。

【0076】なお、有機銀塩の分散時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0077】本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して熱現像感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30mol%の範囲が好ましく、更に3~20mol%、特に5~15mol%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0078】有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として0.1~5g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1~3g/m<sup>2</sup>である。

【0079】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましくいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子である。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0080】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号明細書に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いることが好ましい。また、特開平11-119374号公報の段落番号[0217]~[0224]に記載されている方法、特願平11-98708号明細書、同11-84182号明細書記載の方法も好ましい。

【0081】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さい方が好ましく、具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm~0.15μm、更に好ましくは0.02μm~0.12μmがよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径

をいう。

【0082】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0083】本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子をもちることが好ましい。六シアノ金属錯体としては、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Ru(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、[Os(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>、[Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Rh(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Ir(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Re(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体を用いることが好ましい。

【0084】六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0085】六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0086】六シアノ金属錯体の添加量は、銀1mol当たり1×10<sup>-5</sup>mol~1×10<sup>-2</sup>molが好ましく、より好ましくは1×10<sup>-4</sup>mol~1×10<sup>-3</sup>molである。

【0087】六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感およびテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、または化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好

ましい。

【0088】尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の96質量%を添加した後から開始してもよく、98質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99質量%添加した後が特に好ましい。

【0089】これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄(II)の銀塩は、AgIよりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能になる。

【0090】感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表(第1~18族までを示す)の第8族~第10族の金属または金属錯体を含有することができる。周期律表の第8族~第10族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モル~ $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲である。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号公報、特開平11-65021号公報段落番号[0018]~[0024]、特開平11-119374号公報段落番号[0227]~[0240]に記載されている。

【0091】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有させることのできる金属原子(例えば[F e(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>)、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については、特開平11-84574号公報段落番号[0046]~[0050]、特開平11-65021号公報段落番号[0025]~[0031]、特開平11-119374号公報段落番号[0242]~[0250]に記載されている。

【0092】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有させるゼラチンとしては、種々のゼラチンを使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0093】本発明では増感色素を用いることができる。増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有するものを有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号[0103]~[0109]、特開平10-186

572号公報一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素及び段落番号[0106]、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書実施例5に記載の色素、特開平2-96131号公報、特開昭59-48753号公報に開示されている色素、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第19頁第38行~第20頁第35行、特願2000-86865号明細書、特願2000-102560号明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。

【0094】本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルである。

【0095】本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開EP第587,338号公報、米国特許第3,877,943号明細書、同第4,873,184号明細書、特開平5-341432号公報、同11-109547号公報、同10-111543号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0096】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号公報段落番号[0030]に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号公報中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物がより好ましい。

【0097】本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、温度としては40~95℃程度である。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開EP第293,917号公報に示され



る方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0098】本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、1種だけでもよいし、2種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）を併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号公報、同53-106125号公報、同47-3929号公報、同48-55730号公報、同46-5187号公報、同50-73627号公報、同57-150841号公報などに記載される技術が挙げられる。感度差としては各々の乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

【0099】感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03～0.6g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.05～0.4g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.1～0.4g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましく、有機銀塩1モル

に対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル～0.5モルが好ましく、0.02モル～0.3モルがより好ましい。

【0100】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法及び混合条件については、各々調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

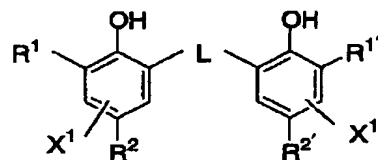
【0101】ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0102】本発明で用いる熱現像感光材料は銀イオンのための還元剤を含む。銀イオンのための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号公報の段落番号[0043]～[004

5]や、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第7頁第34行～第18頁第12行に記載されている。

【0103】本発明においては、還元剤としてビスフェノール類の還元剤を用いることが好ましく、特に下記一般式(I)で表される化合物を用いることが好ましい。一般式(I)：

【化17】



【0104】一般式(I)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>1'</sup>は各々独立にアルキル基を表す。R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。XおよびX'は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。R<sup>1</sup>とX、R<sup>1'</sup>とX'、R<sup>2</sup>とX、およびR<sup>2'</sup>とX'は、互いに結合して環を形成してもよい。Lは-S-基または-CHR<sup>3</sup>-基を表す。R<sup>3</sup>は水素原子またはアルキル基を表す。

【0105】一般式(I)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>1'</sup>は各々独立に置換または無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基である。アルキル基の炭素数は1～20が好ましい。アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子などである。

【0106】R<sup>1</sup>およびR<sup>1'</sup>は、より好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などである。さらに好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基であり、その中でもtert-ブチル基、tert-アミル基、および1-メチルシクロヘキシル基が特に好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

【0107】R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>は各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。XおよびX'は各々独立に、水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。ベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基などが挙げられる。

【0108】R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>は、好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、tert

ーブチル基、tert-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などである。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基またはtert-ブチル基である。

【0109】XおよびX'は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。R<sup>1</sup>とX、R<sup>1'</sup>とX'、R<sup>2</sup>とX、およびR<sup>2'</sup>とX'は、互いに結合して環を形成してもよい。この環としては、好ましくは5〜7員環であり、より好ましくは飽和の6員環である。

【0110】Lは-S-基または-CHR<sup>3</sup>-基を表す。Lは好ましくは-CHR<sup>3</sup>-基である。R<sup>3</sup>は水素原子またはアルキル基である。R<sup>3</sup>で表されるアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれであってもよく、また置換されていてもよい。R<sup>3</sup>で表されるアルキル基の炭素数は好ましくは炭素数1〜20、より好ましくは1〜15である。無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などが挙げられる。R<sup>3</sup>として好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基、プ

ロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基である。R<sup>3</sup>として特に好ましいのは水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基である。

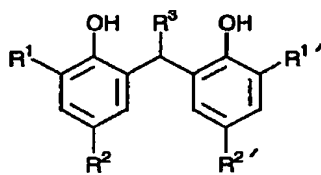
【0111】R<sup>3</sup>が水素原子である場合、R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>は好ましくは炭素数2〜5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。R<sup>3</sup>が炭素数1〜8の1級または2級のアルキル基である場合、R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>はメチル基であることが好ましい。R<sup>3</sup>がとりうる炭素数1〜8の1級または2級のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0112】一般式(I)で表される化合物の中でも特に好ましい化合物は、R<sup>1</sup>およびR<sup>1'</sup>が各々独立に2級または3級のアルキル基、R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>が各々独立にアルキル基、さらにR<sup>3</sup>が水素原子またはアルキル基であり、XおよびX'はいずれも水素原子である化合物；R<sup>1</sup>およびR<sup>1'</sup>が3級アルキル基、R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>がアルキル基、R<sup>3</sup>が水素原子またはアルキル基である化合物；なかでも、R<sup>1</sup>およびR<sup>1'</sup>が3級アルキル基、R<sup>2</sup>およびR<sup>2'</sup>が炭素数2以上のアルキル基、R<sup>3</sup>が水素原子である化合物である。

【0113】以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で使用する事ができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0114】

【化18】



	R <sup>1</sup>	R <sup>1'</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2'</sup>	R <sup>3</sup>
I-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-11	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-12	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-13	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
I-14	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-15	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-16	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
I-17	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>
I-18	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-19	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-20	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

【0115】

【化19】

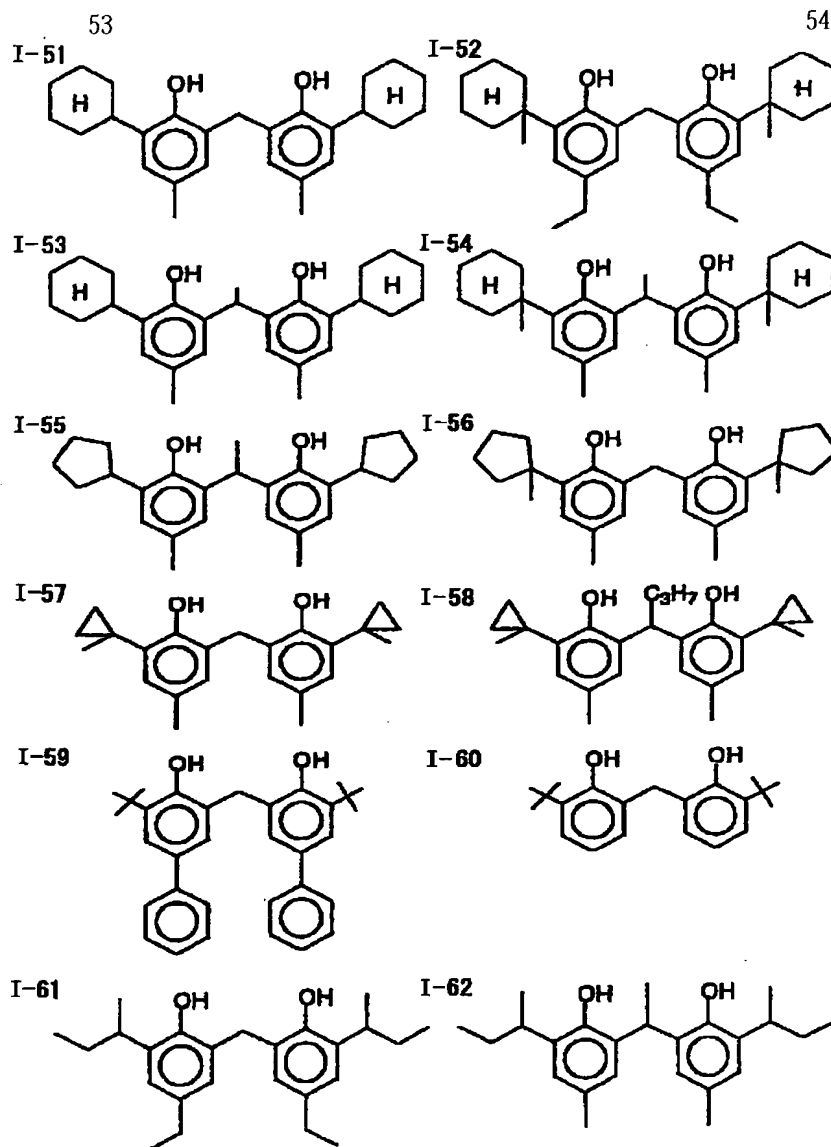
51

52

	R <sup>1</sup>	R <sup>1'</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2'</sup>	R <sup>3</sup>
I-21	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
I-22	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-23	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-24	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
I-25	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
I-26	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-27	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
I-28	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-29	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-30	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
I-31	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
I-32	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
I-33	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-34	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
I-35	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
I-36	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-37	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-38	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-39	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	t-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
I-40	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-41	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-42	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-43	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-44	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
I-45	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
I-46	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
I-47	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-48	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
I-49	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
I-50	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

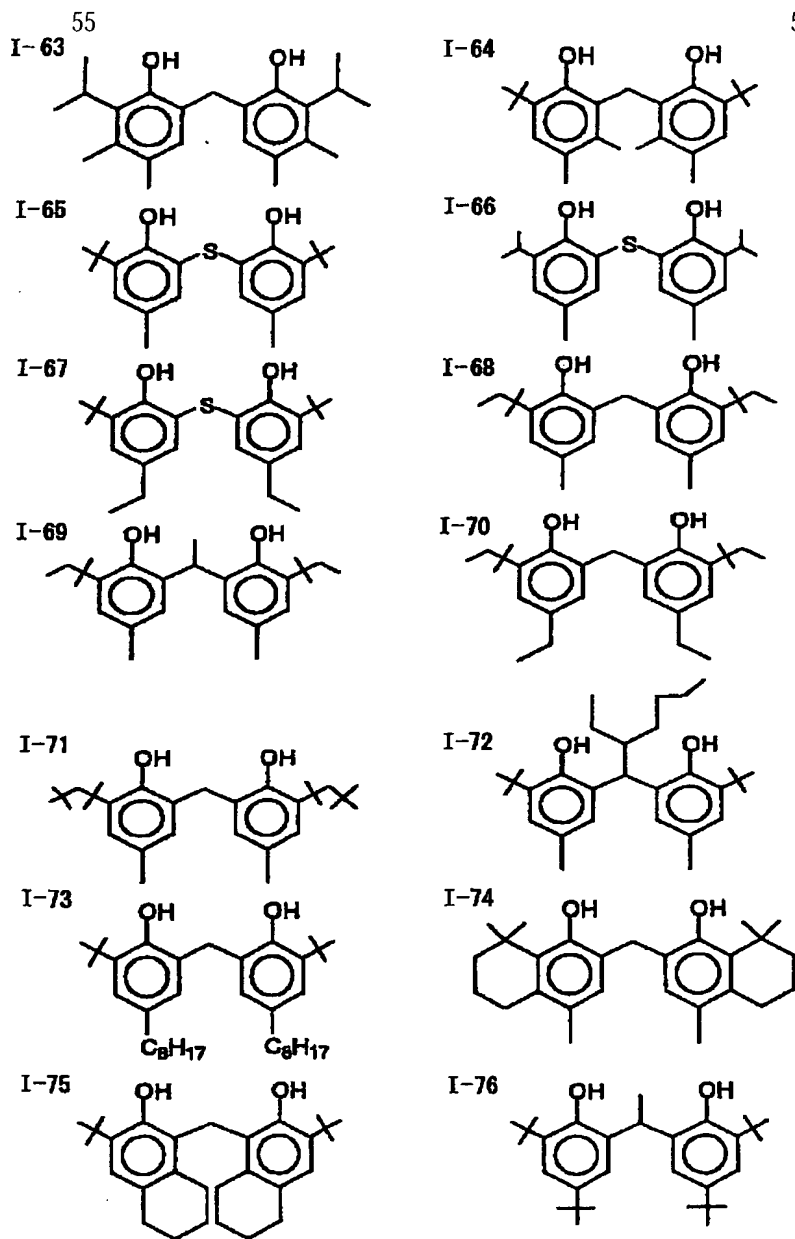
【0116】

【化20】



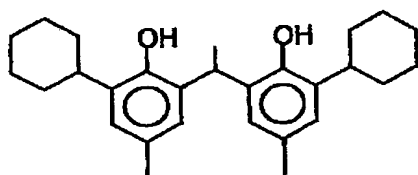
【0117】

【化21】

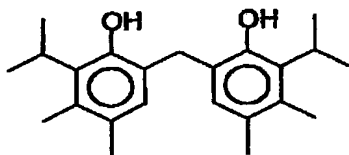


57

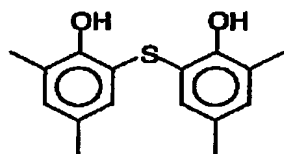
I-77



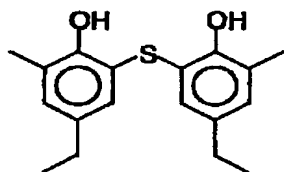
I-78



I-79



I-80



【0119】本発明において還元剤の添加量は0.01～5.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1～3.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0120】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、熱現像感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0121】また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を調製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナト

58

リウム塩）を含有させることができる。

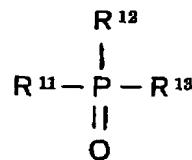
【0122】次に、熱現像感光材料に用いる水素結合性化合物について説明する。本明細書でいう「水素結合性化合物」とは、OH基および／またはNH基を有する化合物と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物をいう。OH基またはNH基と水素結合を形成することが可能な基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、>N-H基を持たず、>N-R（RはH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

【0123】本発明において、水素結合性化合物として特に好ましいものは下記一般式（II）で表される化合物である。

一般式（II）：

【0124】

【化23】



【0125】一般式（II）において、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>は各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよく、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>のうち任意の2つが互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基またはアリール基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などが挙げられる。

【0126】R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>で表される基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、tert-ブチル

基、tert-アミル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などの置換または無置換アルキル基；フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基などの置換または無置換アリール基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基などの置換または無置換アルコキシル基；フェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基などの置換または無置換アリールオキシ基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ

基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基などの置換または無置換アミノ基；2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-フラニル基、4-ピペリジニル基、8-キノリル基、5-キノリル基などのヘテロ環基が挙げられる。

【0127】 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  は、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基である。本発明の効果の点では  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  のうち1つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、2つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では  $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  が同一の基であることが好ましい。

【0128】以下に一般式(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0129】

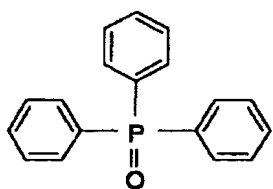
【化24】



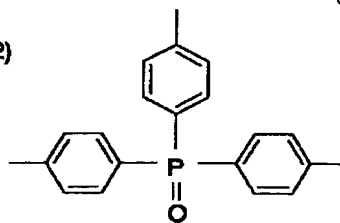
61

62

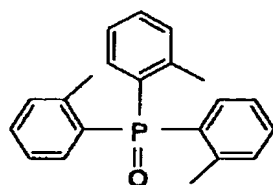
(II-1)



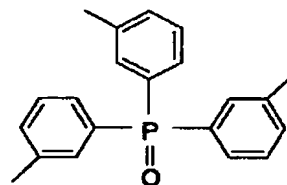
(II-2)



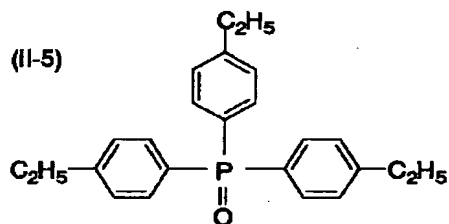
(II-3)



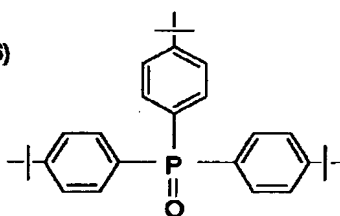
(II-4)



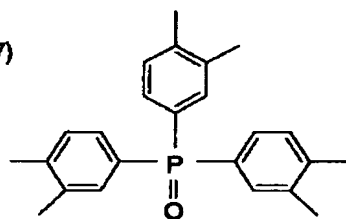
(II-5)



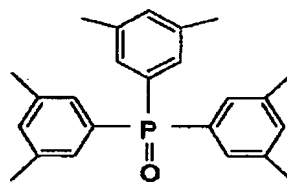
(II-6)



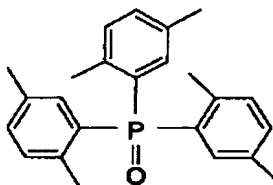
(II-7)



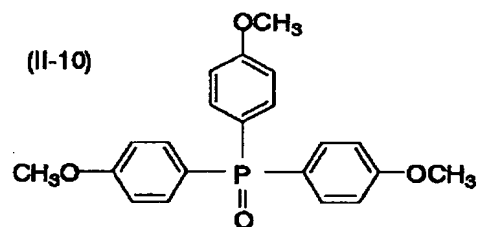
(II-8)



(II-9)



(II-10)

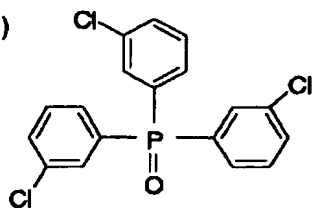


【0130】

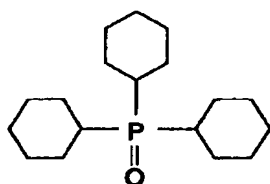
【化25】

63

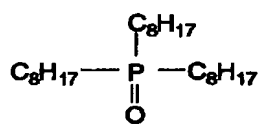
(II-11)



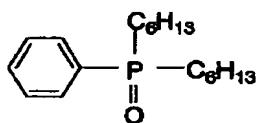
(II-13)



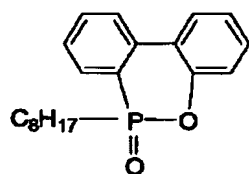
(II-15)



(II-17)

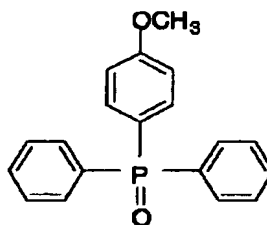


(II-19)

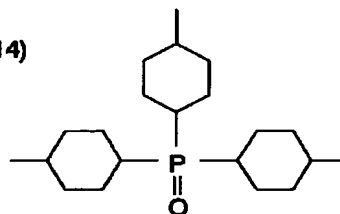


64

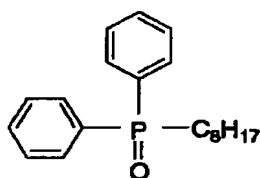
(II-12)



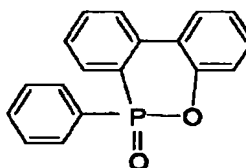
(II-14)



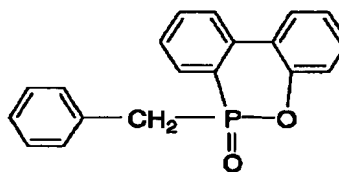
(II-16)



(II-18)

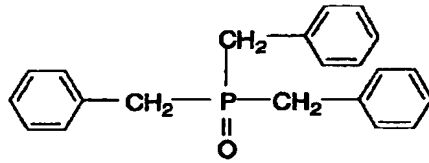


(II-20)



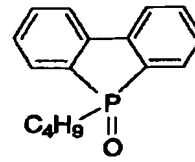
65

(II-21)

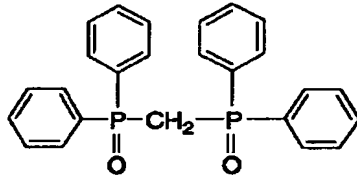


66

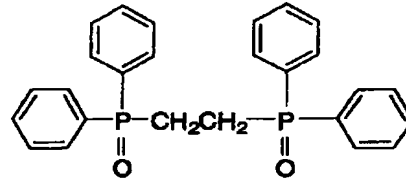
(II-22)



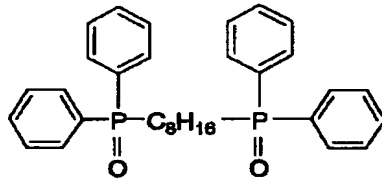
(II-23)



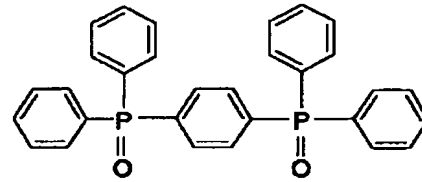
(II-24)



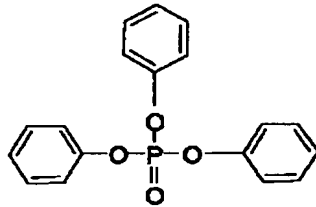
(II-25)



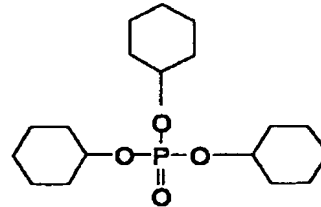
(II-26)



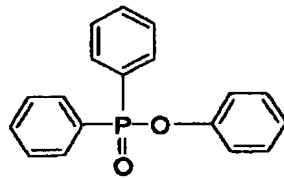
(II-27)



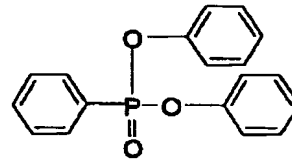
(II-28)



(II-29)



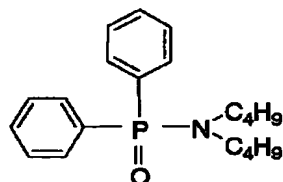
(II-30)



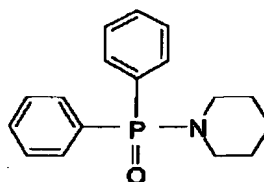
【0132】

【化27】

(II-31) 67

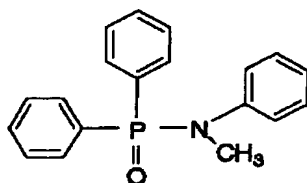


(II-32)

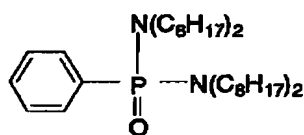


68

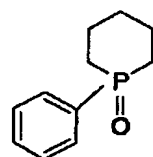
(II-33)



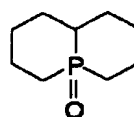
(II-34)



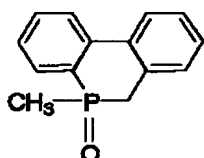
(II-35)



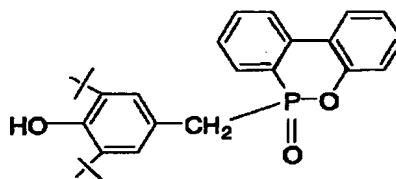
(II-36)



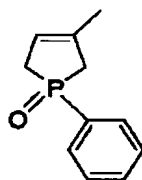
(II-37)



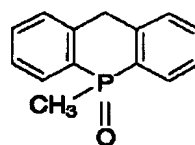
(II-38)



(II-39)



(II-40)



【0133】水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、熱現像感光材料中で使用することができる。水素結合性化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と水素結合性化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉末を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。水素結合性化合物は熱現像感光材料の支持体上の構成層に用いることができるが、画像形成層もしくはその隣接層に用いることが好ましく、画像形成層に用

いることがより好ましい。

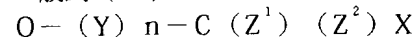
【0134】水素結合性化合物は用いられる還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用する事が好ましく、10～150モル%の範囲で使用する事がより好ましく、30～100モル%の範囲で使用する事がさらに好ましい。画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0135】本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体としては特開平10-62899号公報の段落番号[0070]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第20頁第57行～第21頁第7行に記載のものが挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号[0111]～[0112]に記載さ

れているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(II)で表される有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0136】以下、本発明で好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体的に説明する。好ましいポリハロゲン化合物は下記一般式(III)で表される化合物である。

一般式(III)：



一般式(III)において、Qは置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

【0137】一般式(III)のQで表わされるアルキル基とは、直鎖、分岐または環状のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12、特に好ましくは1~6である。例えば、メチル、エチル、アリル、n-プロピル、イソプロピル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、sec-ペンチル、イソペンチル、tert-ペンチル、tert-オクチル、1-メチルシクロヘキシル等が挙げられる。好ましくは3級のアルキル基である。

【0138】Qで表わされるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子)、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む、例えばモルホリノ基)、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、カルバゾイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、ニトロ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、スルファモイル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、カルボキシ基またはその塩、スルホ基またはその塩、リン酸基、ヒドロキシ基、4級アンモニウム基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0139】一般式(III)のQで表わされるアリール基は単環または縮合環のアリール基であり、好ましくは

炭素数6~20、より好ましくは6~16、特に好ましくは6~10であり、フェニル基またはナフチル基が好ましい。Qで表わされるアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては写真性能に悪影響を及ぼさない置換基であればどのような基でも構わないが、例えば前述のアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。特に好ましいのは、Qがハメットのσ<sub>p</sub>が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基である場合である。電子求引性基σ<sub>p</sub>値は0.2~2.0の範囲が好ましく、0.4~1.0の範囲がより好ましい。具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルホスホリル基、スルホキシド基、アシル基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、ホスホリル基等があげられる。より好ましい電子吸引基は、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。

【0140】一般式(III)のQで表わされるヘテロ環基としては、ヘテロ環が窒素、酸素および硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を1個以上含む5または7員の飽和または不飽和の単環または縮合環であるものが好ましい。ヘテロ環の例としては、好ましくはピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、フタラジン、トリアジン、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、チアジアゾール、トリアゾール等が挙げられ、さらに好ましくはピリジン、キノリン、ピリミジン、チアジアゾール、ベンゾチアゾールであり、特に好ましくは、ピリジン、キノリン、ピリミジンである。Qで表わされるヘテロ環基は置換基を有してもよく、例えばQで表わされるアルキル基の置換基と同様の基が挙げられる。

【0141】Qとして特に好ましいのは、上記のハメットのσ<sub>p</sub>が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基である。Qの置換基として、拡散性を低下させるために写真用素材で使用されるバラスト基や銀塩への吸着基や水溶性を付与する基を有していてもよいし、互いに重合してポリマーを形成してもよいし、置換基どうしが結合してビス型、トリ型、テトラキス型を形成してもよい。

【0142】一般式(III)において、Yは2価の連結基を表わすが好ましくは-SO<sub>2</sub>-, -SO-, -CO-であり、特に好ましくは-SO<sub>2</sub>-である。一般式(II)において、nは0または1を表わすが、好ましくは1である。Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は各々独立にハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、沃素など)を表すが、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は両方とも臭素原子であることが最も好まし

い。

【0143】Xは水素原子または電子求引性基を表す。Xで表される電子求引性基は、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値を取りうる置換基であり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、アシル基、ヘテロ環基等が挙げられる。Xは好ましくは水素原子またはハロゲン原子であり、最も好ましくは臭素原子である。

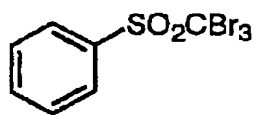
【0144】一般式(III)のポリハロゲン化合物としては、例えば米国特許第3,874,946号明細書、米国特許第4,756,999号明細書、米国特許第5,340,712号明細書、米国特許第5,369,000号明細書、米国特許第5,464,737号明細書、特開昭50-137126号公報、同50-89020号公報、同50-119624号公報、同59-5

7234号公報、特開平7-2781号公報、同7-5621号公報、同9-160164号公報、同10-197988号公報、同9-244177号公報、同9-244178号公報、同9-160167号公報、同9-319022号公報、同9-258367号公報、同9-265150号公報、同9-319022号公報、同10-197989号公報、同11-242304号公報、特願平10-181459号公報、同10-292864号公報、同11-90095号公報、同11-89773号公報、同11-205330号公報等に記載された化合物が挙げられる。

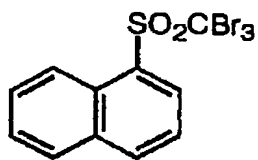
【0145】以下に一般式(III)で表されるポリハロゲン化合物の具体例を示すが、本発明で用いることができる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0146】

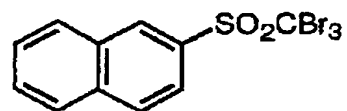
【化28】



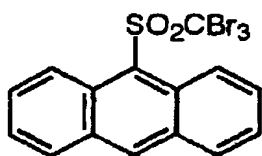
( P-1 )



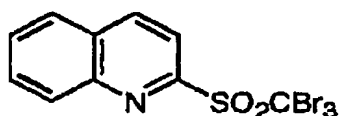
( P-2 )



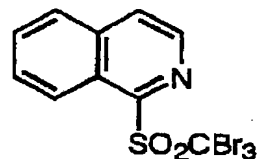
( P-3 )



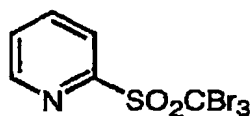
( P-4 )



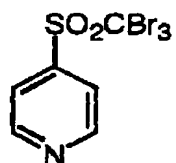
( P-5 )



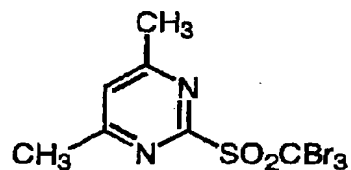
( P-6 )



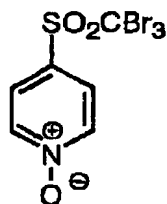
( P-7 )



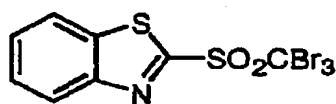
( P-8 )



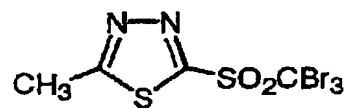
( P-9 )



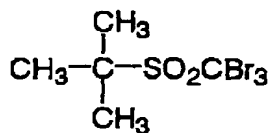
( P-10 )



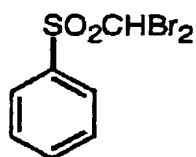
( P-11 )



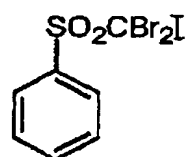
( P-12 )



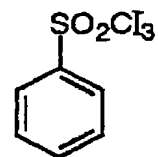
( P-13 )



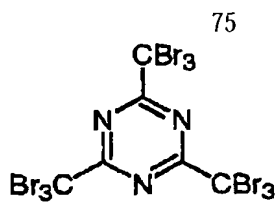
( P-14 )



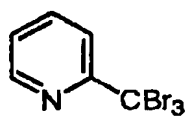
( P-15 )



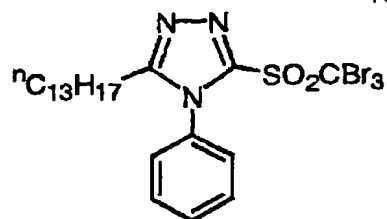
( P-16 )



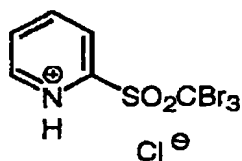
( P-17 )



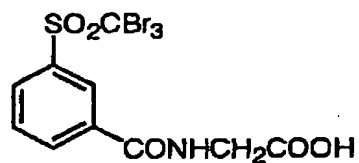
( P-18 )



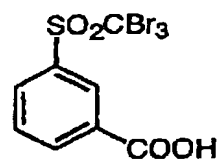
( P-19 )



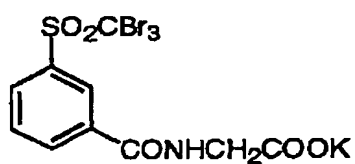
( P-20 )



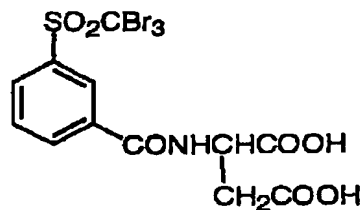
( P-21 )



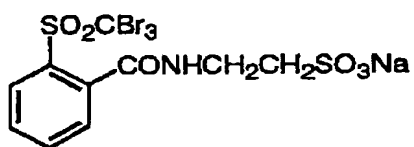
( P-22 )



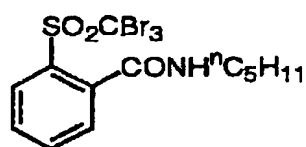
( P-23 )



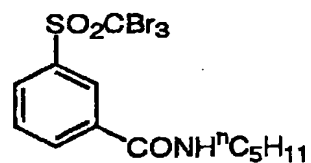
( P-24 )



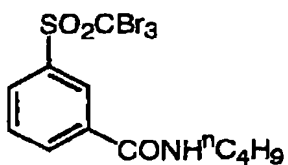
( P-25 )



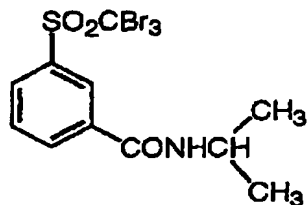
( P-26 )



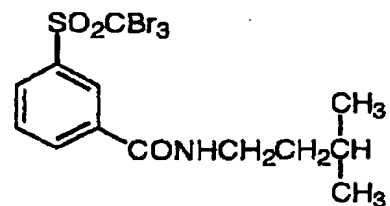
( P-27 )



( P-28 )



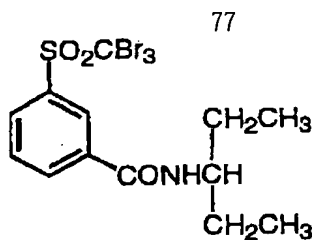
( P-29 )



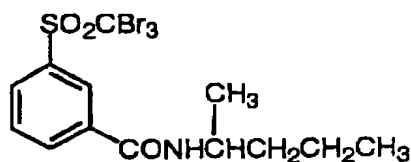
( P-30 )



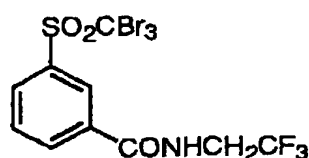
(40)



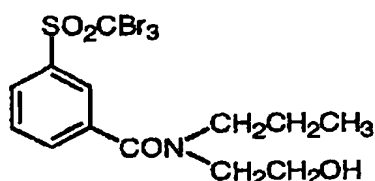
( P-31 )



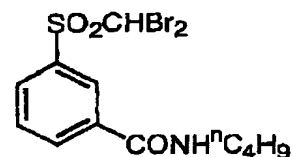
( P-32 )



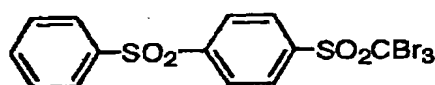
( P-33 )



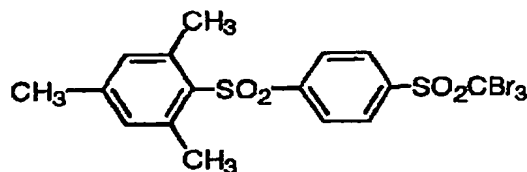
( P-34 )



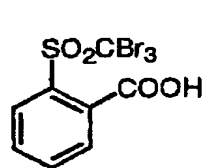
( P-35 )



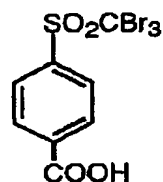
( P-36 )



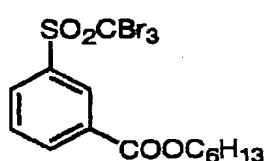
( P-37 )



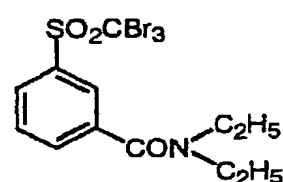
( P-38 )



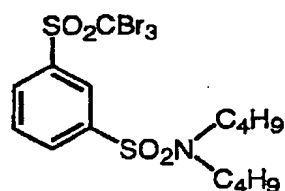
( P-39 )



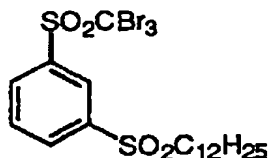
( P-40 )



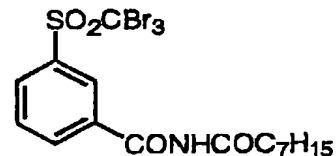
( P-41 )



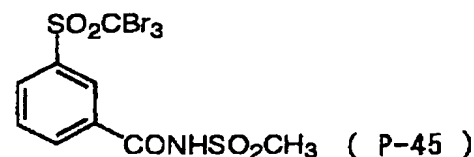
( P-42 )



( P-43 )



( P-44 )



( P-45 )

【0149】一般式(III)で表されるポリハロゲン化合物は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。一般式(III)で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり、 $10^{-4}$ ～1モルの範囲で使用することが好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ～0.8モルの範囲で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ～0.5モルの範囲で使用することが好ましい。本発明において、カブリ防止剤を熱現像感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加する

ことが好ましい。

【0150】その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報段落番号[0113]の水銀(II)塩、同号公報段落番号[0114]の安息香酸類、特願平11-87297号明細書の式(Z)で表されるサリチル酸誘導体、特願平11-23995号明細書の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式(II I)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-

1, 3, 3a, 7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0151】本発明で用いる熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有してもよい。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報記載の化合物、特開昭60-153039号公報記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は熱現像感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル～2モルが好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル～0.5モルがさらに好ましい。

【0152】本発明には現像を抑制あるいは促進させて現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどの目的でメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号公報の段落番号[0067]～[0069]、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号[0033]～[0052]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第20頁第36～56行、特願平11-273670号明細書等に記載されているものを用いることができる。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0153】本発明で用いる熱現像感光材料には色調剤を添加することが好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号[0054]～[0055]、欧州特許公開EP第0803764A1号公報の第21頁第23～48行、特開2000-35631号公報に記載されており、特に、フタラジノン類(フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン)；フタラジノン類とフタル酸類(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸)との組合せ；フタラジン類(フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-(1-ナフチル)フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジンおよび2, 3-ジヒドロ

フタラジン)；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0154】画像形成層に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平11-65021号公報段落番号[0117]、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報段落番号

[0118]、特開平11-223898号公報段落番号[0136]～[0193]、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物(具体的化合物：化21～化24)、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号[0102]、特開平11-223898号公報段落番号[0194]～[0195]に記載されている。

【0155】蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0156】熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などを挙げるができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)を挙げるができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(熱現像感光材料1 $m^2$ あたりの塗布量)は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/ $m^2$ が好ましく、0.5～100mg/ $m^2$ がより好ましい。

【0157】本発明における熱現像感光材料には、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号公報段落番号[0119]～[0120]に記載されている。表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール(PVA)を用いることも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン(例えば新田ゼラチン750)、フタル化ゼラチン(例えば新田ゼラチン801)など使用することができる。PVAとしては、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203(以上、クラレ(株))

製の商品名)などが挙げられる。保護層(1層当たり)のポリビニルアルコール塗布量(支持体1m<sup>2</sup>当たり)としては0.3~4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3~2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0158】特に寸法変化が問題となる印刷用途に熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート(33.5質量%)／エチルアクリレート(50質量%)／メタクリル酸(16.5質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(47.5質量%)／ブタジエン(47.5質量%)／イタコン酸(5質量%)コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(58.9質量%)／2-エチルヘキシルアクリレート(25.4質量%)／スチレン(8.6質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.1質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート(64.0質量%)／スチレン(9.0質量%)／ブチルアクリレート(20.0質量%)／2-ヒドロキシエチルメタクリレート(5.0質量%)／アクリル酸(2.0質量%)コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

【0159】さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平11-6872号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平11-143058号明細書の段落番号[0021]~[0025]に記載の技術、特願平11-6872号明細書の段落番号[0027]~[0028]に記載の技術、特開2000-19678号公報の段落番号[0023]~[0041]に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの10質量%~90質量%が好ましく、特に20質量%~80質量%が好ましい。表面保護層(1層当たり)の全バインダー(水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む)塗布量(支持体1m<sup>2</sup>当たり)としては0.3~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3~2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0160】画像形成層塗布液の調製温度は30℃~65℃がよく、さらに好ましい温度は35℃~60℃未満、より好ましい温度は35℃~55℃である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が30℃~65℃で維持されることが好ましい。また、ポリマーラテックス添加前に還元剤と有機銀塩が混合されていることが好ましい。

【0161】画像形成層は、支持体上に1またはそれ以上の層で構成される。1層で構成する場合は有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤およびバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。2層以上で構成する場合は、第1画像形成層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩および感光性ハロゲン化銀を含み、第2画像形成層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの2層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号明細書に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号明細書に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0162】画像形成層(感光性層)には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料(例えばC. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6)を用いることができる。これらについては国際公開W098/36322号公報、特開平10-268465号公報、同11-338098号公報等に詳細に記載されている。

【0163】本発明で用いる熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【0164】熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から

(1)感光性層の上(支持体よりも遠い側)に設けられる保護層、(2)複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、(3)感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、(4)感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、

(1)または(2)の層として熱現像感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、(3)または(4)の層として熱現像感光材料に設けられる。

【0165】アンチハレーション層については特開平11-65021号公報段落番号[0123]~[0124]、特開平11-223898号公報、同9-230531号公報、同10-36695号公報、同10-104779号公報、同11-231457号公報、同11-352625号公報、同11-352626号公報等に記載されている。アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色

が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号公報等に記載されている。

【0166】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を超える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1g/m<sup>2</sup>程度である。

【0167】なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。2種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、2種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号公報に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【0168】本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号公報、同63-104046号公報、同63-103235号公報、同63-208846号公報、同63-306436号公報、同63-314535号公報、特開平01-61745号公報、特願平11-276751号明細書などに記載されている。このような着色剤は、通常、0.1mg/m<sup>2</sup>～1g/m<sup>2</sup>の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0169】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0170】本発明において、搬送性改良のためにマツト剤を添加することが好ましく、マツト剤については、特開平11-65021号公報段落番号[0126]～[0127]に記載されている。マツト剤は熱現像感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示した場合、好ましくは1～400mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは5～300mg/m<sup>2</sup>である。また、画像形成面のマツト度は星屑故障が生じなければいかようにもよいが、ベック平滑度が30秒～2000秒が好ましく、特に40秒～1500秒が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格（JIS）P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に

求めることができる。

【0171】本発明においてバック層のマツト度としてはベック平滑度が10秒～1200秒が好ましく、20秒～800秒が好ましく、さらに好ましくは40秒～500秒である。

【0172】本発明において、マツト剤は熱現像感光材料の最外面層もしくは最外面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0173】本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号公報段落番号[0128]～[0130]に記載されている。

【0174】本発明で用いる熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが6.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは5.5以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号[0123]に記載されている。

【0175】画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いてもよい。硬膜剤の例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”（Macmillian Publishing Co., Inc.刊、1977年刊）77頁～87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N,N-プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号明細書、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0176】硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前～直前、好ましくは60分前～10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0177】本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号公報段落番号[0132]、溶剤については同号公報段落番号[0133]、支持体については同号公報段落番号[0134]、帯電防止又は導電層については同号公報段落番号[0135]、カラー画像を得る方法については同号公報段落番号[0136]に、滑り剤については特開平11-84573号公報段落番号[0061]～[0064]や特願平11-106881号明細書段落番号[0049]～[0062]記載されている。

【0178】透明支持体は2軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号公報実施例記載の染料-1）で着色されていてもよい、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特願平11-106881号明細書段落番号[0063]～[0080]の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについて特開昭56-143430号公報、同56-143431号公報、同58-62646号公報、同56-120519号公報、特開平11-84573号公報の段落番号[0040]～[0051]、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号[0078]～[0084]に記載の技術を適用することができる。

【0179】熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0180】熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについて国際公開WO98/36322号公報、欧州特許公開EP803764A1号公報、特開平10-186567号公報、同10-18568号公報等を参考にすることができる。

【0181】本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されてもよい。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler, Peter M. Schweizer著“LIQUID FILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）39

9頁～536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティングが好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b, 1にある。また、所望により同書399頁～536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号明細書および英国特許第837,095号明細書に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

10 【0182】本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。チキソトロピー性とは剪断速度の増加に伴い、粘度が低下する性質を言う。粘度測定にはいかなる装置を使用してもよいが、レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターが好ましく用いられ、25℃で測定される。ここで、本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{ s}^{-1}$ における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。また、剪断速度 $1000\text{ s}^{-1}$ においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

30 【0183】チキソトロピー性を発現する系は各種知られており高分子刊行会編「講座・レオロジー」、室井、森野共著「高分子ラテックス」（高分子刊行会発行）などに記載されている。流体がチキソトロピー性を発現させるには固体微粒子を多く含有することが必要である。また、チキソトロピー性を強くするには増粘線形高分子を含有させること、含有する固体微粒子の異方形でアスペクト比を大きくすること、アルカリ増粘、界面活性剤の使用などが有効である。

40 【0184】熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、欧州特許公開EP803764A1号公報、欧州特許公開EP883022A1号公報、国際公開WO98/36322号公報、特開昭56-62648号公報、同58-62644号公報、特開平9-281637、同9-297367号公報、同9-304869号公報、同9-311405号公報、同9-329865号公報、同10-10669号公報、同10-62899号公報、同10-69023号公報、同10-186568号公報、同10-90823号公報、同10-171063号公報、同10-186565号公報、同10-186567号公報、同10-186569号公報～同10-186572号公報、同10-197974号公報、同10-197982号公報、同10-197983号公報、同10-197985号公報～同10-197987号公報、同10-207001号公報、同10-207004号公報、同10-221807号公報、同10-282601号公報、同10-288823号公報、同10-288824号公報、同10-3

07365号公報、同10-312038号公報、同10-339934号公報、同11-7100号公報、同11-15105号公報、同11-24200号公報、同11-24201号公報、同11-30832号公報、同11-84574号公報、同11-65021号公報、同11-109547号公報、同11-125880号公報、同11-129629号公報、同11-133536号公報～同11-133539号公報、同11-133542号公報、同11-133543号公報、同11-223898号公報、同11-352627号公報も挙げられる。

【0185】次に本発明で用いる熱現像装置について詳細に説明する。本発明では、熱現像装置の熱現像方式としてはプレートヒーター方式が用いられる。プレートヒーター方式による熱現像装置とは、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。

【0186】以下、添付の図面をもとに詳細に説明する。図1は本発明で用いる熱現像装置の熱現像部18を中心に図示した概略構成図である。熱現像部18は、熱現像感光材料（シートAという）を加熱するものであり、構成としては、シートAを処理するに必要な温度に加熱された加熱体であるプレートヒータ120と、シートAをプレートヒータ120の表面に接触させつつ、プレートヒータ120に対して相対的に移動させる（滑らせる）移送手段126と、プレートヒータ120からシートAへの伝熱のため、シートAのプレートヒータ120との接触面の裏側を押圧する手段である押さえローラ122とを備える。

【0187】プレートヒータ120は、その内部にニクロム線等の発熱体を平面状に敷設して収容した板状の加熱部材であり、シートAの現像温度に維持される。なお、シートAに接する面の材質は単に伝熱体とし、その裏にラバーヒータを取り付けたり、熱風又はランプによる加熱の構成としてもよい。

【0188】シートAは集積トレイ202から吸引装置201により吸引された後、駆動装置（図示せず）により駆動される対ローラ126を介して熱現像部18に案内される。そして、対ローラ126の駆動移送により、押さえローラ122とプレートヒータ120との間を通過し（滑り）熱処理が施される。熱処理を終えたシートAは案内ローラ128を介して排出される。擦り傷などをなるべく避けるために、プレートヒータ120接するシートAの面は、熱処理を必要とする機能を備えた面を避けるのが好ましい。また、観察が特に重要とされるよ

うなシートである場合、その観察側の面をプレートヒータ120接することは避けることが好ましい。

【0189】押さえローラ122は複数個備えられ、プレートヒータ120の一方の面に接して、またはシートAの厚み以下の間隔をもってプレートヒータ120の搬送方向全長に渡り所定のピッチで配設され、それらの押さえローラ122とプレートヒータ120とによってシート搬送路124を形成している。シート搬送路124をシートAの厚み以下の間隔とすることにより、シートAが滑らかに挟み込まれる状態を実現し、シートAの座屈が防止できる。このシート搬送路124の両端には、シート移送手段である供給ローラ対126と排出ローラ対128とが配設されている。

【0190】この押さえローラ122としては、金属ローラ、樹脂ローラ、ゴムローラ等が利用できる。そして、この押さえローラ122の熱伝導率は0.1～200W/m/℃の範囲が適している。また、押さえローラ122のプレートヒータ120とは反対側に、保温のための保温カバー125を配設することが好ましい。

【0191】なお、シートAが搬送される際に、シートAの先端が押さえローラ122に突き当たると、一瞬、シートAが停止する。その時、各押さえローラ122が等ピッチで離間している場合には、シートAの同じ部分が各押さえローラ122毎に停止してその部分がプレートヒータ120に長い時間押圧されることになり、結果としてシートAには、その幅方向に延びるスジ状の現象ムラを生じることにある。そこで、各押さえローラ122のピッチを不均一にすることが好ましい。

【0192】ここで、シートAを移送させる手段としては、プレートヒータ120直前で最上流の押さえローラ122近傍に配置された対ローラ126が使用されている。このような移送手段として案内ローラ128にも駆動力を持たせることもできる。

【0193】更に、シートAを移送させる手段の他の形態として、図2に、ベルト205とドラム206でシートAを挟持して移送させる装置207を示している。このドラム移送装置207を対ローラ126の位置に配置し、押さえローラ122とプレートヒータ120との間にシートAを導き、更には、通過させる。また、シートAを移送させる手段の更に他の形態として、図3に、回転駆動しているベルト209上に配置されてシートAの両端部を挟むことのできる保持爪209aにより、シートAを移送させる保持爪移送装置208を示している。この保持爪移送装置208を上記ドラム移送装置207と同様の位置に配置してシートAを熱処理することができる。なお、シートAを熱現像部に案内し、移送できるものならばこれらに限定されるものではない。

【0194】なお、シートAを熱現像部内で移送する手段の形態として、図7に移送装置218を示している。その構成としては、駆動ローラ228に張架した移送ベ

ルト226を押さえローラ222に架け、更に、離間ローラ224に架けている。そして、押さえローラ222の位置でシートAをプレートヒータ120と移送ベルト226との間に挟み、移送ベルト226の駆動力によりシートAを移送するものである。この時、シートAに対するプレートヒータ120表面の摩擦係数よりも高い摩擦係数を移送ベルト226がシートAに対して有していることで、シートAを確実に移送することができる。この構成では、供給ローラ対126と排出ローラ対128とは図1に示した熱現像部18と同様に配設されることとなる。離間ローラ224は移送ベルト226がシートA全面に接触することで、シートAの押圧力分布が不均一となることを避け、これによって、加熱の不均一を抑制することができる。

【0195】さて、図1に示した熱現像部18に再度触れると、複数の押さえローラ122の内、最上流と最下流の押さえローラ122a、122bとプレートヒータ120との位置関係に関して、押さえローラ122とプレートヒータ120との間でローラ押圧を確実にして、シートAが滑らかに挟み込まれる状態を実現し、シート座屈を抑制する必要がある。そこで、各押さえローラ122a、122bは各々に対応するプレートヒータ120の端部に近づけて配置し、望ましくは図4、図5で示すように、プレートヒータ120端部から各押さえローラ122a、122bまでの距離Lが $0 < L < 5 \text{ mm}$ 程度の範囲となるように配置するのが好ましい。また押さえローラ122の形状は一般的には円筒状のものが望ましいが、図6に示すように軸方向に円筒部分を切り欠いた串型の押さえローラ122nとすることもできる。

【0196】図1に示した熱現像部18において、押さえローラ122はシートAのプレートヒータ120との接触面の裏側を押圧する手段としだけの構成である。ここで、この押さえローラ122には、シートAを押圧する手段の他にシートAを移送する手段としての構成を適用することも可能である。その構成としては、熱現像部18において、各押さえローラ122に対して回転駆動装置（図示せず）を接続することである。この駆動方法としては、各押さえローラ122にスプロケット等を設けて、ギヤ駆動・チェーン駆動・ベルト駆動などの構成を適用できる。また、1つの押さえローラ122のみに駆動を与える構成でも可能であり、更に、装置コスト、装置スペースを考慮して、全ての押さえローラ122に対して1つの駆動源で駆動する構成とすることも可能である。そして、このような押さえローラ122に対して押さえ機能以外に移送機能を与える場合、シートAに対して押さえローラ122表面がプレートヒータ120表面よりも高い摩擦係数を有していることが好ましい。またシートAを確実に押圧するため、押さえローラ122の回転精度（振れ）はシートA厚味の1/2を越えないようにすることが望ましい。また同じ理由から押さえロ

ーラ122の押圧は $0.1 \sim 20 \text{ kg/m}$ の範囲にすることが望ましい。

【0197】図8には、押さえローラ242に対するベルト駆動装置240を採用した第2の態様の熱現像部を示している。この熱現像部の構成は、駆動ローラ248に張架した駆動ベルト246を押さえローラ242に押しつけることで、プレートヒータ120へ押さえローラ242を付勢し、更に、各押さえローラ242の間にベアリング244を設けて各押さえローラ242間の接触を抑えつつ、押さえローラ242に駆動ベルト246の回転に対応したシートAの移送力を与えている。プレートヒータ120はこのように分割され、円弧を描くように配列されていてもよい。ここで、上記実施形態では加熱体として平板形状のプレートヒータ120を使用しているが、この加熱体にはシートAに有効に熱を供給できるものならば種々の形態が適合する。例えばセラミックヒータのように自己発熱型のもの、ラバーヒータのようにヒータと伝熱部材とを貼り付けたもの、熱風からの対流伝熱により間接的に伝熱部材を加熱するもの、ハロゲンランプヒータにより放射で伝熱部材を加熱するものなどがある。

【0198】このようなプレートヒータ120の加熱体としての発熱分布は、両端部の放熱による温度低下を補償するために、両端部の温度を他の部分よりも高くなるように温度勾配を設けることが好ましい。そして、シートAへの熱伝達を良くするため、伝熱部材は熱伝導の良い金属などの高熱伝導体が適している。実用する伝熱部材の熱伝導率は $1 \sim 400 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ の範囲が、より望ましくは $10 \sim 400 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ がよい。また、シートAの熱処理、特に頻繁処理をする際の加熱体の温度低下を防ぐため、加熱体の熱供給量は大きくする必要がある。例えば、60分間に半切り（ $35.6 \sim 43.2 \text{ cm}$ ）サイズの被熱処理シートで150枚程度の処理能力を考慮すると、熱供給量は $1 \sim 20 \text{ kW/m}^2$ より望ましくは $5 \sim 20 \text{ kW/m}^2$ の範囲がよい。そして、加熱体の熱容量は、熱効率を考慮してシートAの移送方向に分布を持たすことが好ましい。これは一般に、加熱温度より当然低い温度のシートAが移送されるので、このシートAとの熱交換は加熱体のシート入口部においてより大きくなる。従って、加熱体のシート入口側の熱容量を大きくすることは加熱体の温度変動を抑制するために有効である。

【0199】プレートヒータは2～6段に分けて先端部については $1 \sim 10^\circ\text{C}$ 程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を抑えることもできる。

【0200】このようなプレートヒータは温度変動が小



さく、より熱処理の品質が向上する。

【0201】図9にはプレートヒータ120とシートAとの滑りを向上させる他の構成を有した熱現像部18を示している。この構成としては、プレートヒータ120の表面でシートAとの接触面に低い摩擦係数のコーティング121を施すものである。ここで、図1と同様の作用を有する要素については同じ符号を付し、説明を省略する。このようなコーティング121を用いることで、シートAの滑りを滑らかにし、押さえローラ122の押圧力が小さくても十分にシートAを移送でき、押圧力が小さい分だけ擦り傷も付きにくくなる。

【0202】このコーティング121はシートAとの摩擦係数が低いこと、シートAに擦り傷が発生しにくいこと、コーティング121面の摩耗が少ないこと等の条件を満たす物であり、表面硬度が硬く、表面が平滑であることが好ましい。適応できる表面硬度としてはHV

(0.025)300以上、より好ましくは400以上、更に好ましくは500以上である。また表面粗さはRa1.0 $\mu$ m以下、より好ましくは0.6 $\mu$ m以下、更に好ましくは0.3 $\mu$ m以下である。コーティングの具体例としては、ニッケルメッキ、クロムメッキ、硬質クロムメッキ等の電解メッキ、無電解ニッケルメッキ等の化学メッキ、無電解ニッケル+フッ素樹脂含浸、陽極酸化処理、陽極酸化処理+フッ素樹脂含浸、セラミック、酸化チタン等の溶射、またはこれらにさらにフッ素樹脂含浸させたもの、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)、窒化チタン、窒化クロム、窒化クロムチタン、窒炭化チタン等の真空メッキ等が例示される。

【0203】シートAを移送させるためには、シートAとプレートヒータ120表面との摩擦係数はシートAと押さえローラ122の摩擦係数よりも小さくすることが好ましい。プレートヒータ120表面がコーティングされた場合、シートAとの摩擦係数Kは $0.05 < K < 0.7$ であることが好ましい。シートAとプレートヒータ120のコーティングとが双方とも平滑であると、シートAとコーティング面とが貼り付き移送不可となる恐れがあるため、コーティング表面とシートAとの表面粗さ数値が重ならない範囲とすることによって、表面の凹凸形状の重なりに起因する真空の吸着状態による抵抗が増えないように構成することができる。また、同じ理由からシートA表面とコーティング表面との接触率は0~0.8の範囲にすることが好ましい。

【0204】図10、13、14、15には、本発明で用いることができる熱現像装置の例を示す概略構成図である。これらの熱現像装置は、熱処理部を備えている。以下では、図10の熱現像装置を例にとって説明する。図10の熱現像装置10は、熱現像感光材料(シートA)の搬送経路順に、記録材料供給部12と、幅寄せ部14と、画像露光部16と、熱現像部18とを主たる構成要素として構成される。

【0205】記録材料供給部12は、シートAを1枚ずつ取り出して、シートAの搬送方向の下流に位置する幅寄せ部14に供給する部分であり、装填部22および24と、前記各装填部に配置される吸盤26および28を有する記録材料供給手段ならびに供給ローラ対30および32と、搬送ローラ対34および36と、搬送ガイド38、40および42とを有して構成される。

【0206】装填部22および24は、シートAを収納したマガジン100を所定位置に装填する部位である。図示の例では、2つの装填部22および24を有しており、両装填部には、通常、サイズの異なる(例えば、CTやMRI用の半切サイズと、FCR(富士コンピュータドラジオグラフィ)用のB4サイズ等)シートAを収納するマガジン100が装填される。各装填部22および24に配置される記録材料供給手段は、吸盤26および28によってシートAを吸着保持して、リンク機構等の公知の移動手段で吸盤26および28を移動することによってシートAを搬送し、各々の装填部22および24に配置される供給ローラ対30および32に供給する。

【0207】熱現像感光材料は、少なくとも1本のレーザビームのような光ビームによって画像を記録(露光)し、その後熱現像して発色させる記録材料である。熱現像感光材料は、シート状に加工され、通常、100枚等の所定単位の積層体(束)とされ、袋体や帯等で包装されてパッケージ80とされている。

【0208】供給ローラ対30に供給された装填部22のシートAは、搬送ガイド38、40ならびに42に案内されつつ搬送ローラ対34ならびに36によって、他方、供給ローラ対32に供給された装填部24のシートAは、搬送ガイド40ならびに42に案内されつつ搬送ローラ対36によって、各々下流の幅寄せ部14に搬送される。

【0209】幅寄せ部14は、シートAを、搬送方向と直交する方向(以下、幅方向とする)に位置合わせすることにより、下流の画像露光部16における主走査方向のシートAの位置合わせ、いわゆるサイドレジストを取って、搬送ローラ対44によってシートAを下流の画像露光部16に搬送する部位である。幅寄せ部14におけるサイドレジストの方法には特に限定はなく、例えば、シートAの幅方向の1端面と当接して位置決めを行うレジスト板と、シートAを幅方向に押動して端面をレジスト板に当接させるローラ等の押動手段とを用いる方法、前記レジスト板と、シートAの搬送方向を幅方向で規制して同様にレジスト板に当接させる、シートAの幅方向のサイズに応じて移動可能なガイド板等とを用いる方法等、公知の方法が各種例示される。幅寄せ部14に搬送されたシートAは、上記の如く搬送方向と直交する方向に位置合わせされた後、搬送ローラ対44によって下流の画像露光部16に搬送される。



【0210】画像露光部16は、光ビーム走査露光によってシートAを像様に露光する部位で、露光ユニット46と副走査搬送手段48とを有して構成される。図11に示すように、露光ユニット46は、記録画像に応じて変調した光ビームLを主走査方向（シートAの幅方向）に偏向して、所定の記録位置Xに入射する、公知の光ビーム走査装置であって、シートAの分光感度特性に応じた狭帯波長域の光ビームLを射出する光源50と、光源50を駆動する記録制御装置52と、光偏向器であるポリゴンミラー54と、f $\theta$ レンズ56と、立ち下げミラー58とを有して構成される。なお、露光ユニット46には、これ以外にも、光源から射出された光ビームLを整形するコリメータレンズやビームエキスパンダ、面倒れ補正光学系、光路調整用ミラー等、公知の光ビーム走査装置に配置される各種の部材が必要に応じて配置されている。

【0211】記録制御装置52は、記録画像に応じて光源50をパルス幅変調して駆動し、記録画像に応じてパルス幅変調された光ビームLを射出させる。光源50から射出された光ビームLは、ポリゴンミラー54によって主走査方向に偏光され、f $\theta$ レンズ56によって記録位置Xで結像するように調光され、立ち下げミラー58によって光路を変更されて記録位置Xに入射する。なお、図示の例ではモノクロの画像記録を行う装置で、露光ユニット46は光源50を1つのみ有するが、カラー画像の記録に利用する際には、例えば、カラー感光材料のR（赤）、G（緑）およびB（青）の分光感度特性に応じた波長の光ビームを射出する3種の光源を有す露光ユニットが用いられる。

【0212】一方、副走査搬送手段48は、記録位置X（走査線）を挟んで配置される一対の搬送ローラ対60および62を有するものであり、搬送ローラ対60および62によって、シートAを記録位置Xに保持しつつ、前記主走査方向と直交する副走査方向（図11中矢印a方向）に搬送する。ここで、前述のように、記録画像に応じてパルス幅変調された光ビームLは、主走査方向に偏向されているので、シートAは光ビームによって2次元的に走査露光され、潜像が記録される。

【0213】図示の例では、光源50を直接変調してパルス幅変調を行う構成であるが、本発明はこれ以外にも、パルス数変調を行う装置にも利用可能であり、また、パルス変調を行う装置であれば、AOM（音響光学変調器）等の外部変調器を用いた間接変調の装置にも利用可能である。また、アナログ強度変調により画像記録を行うようにしてもよい。

【0214】画像露光部16に搬送されたシートAは、光ビーム走査されるレーザー光等によって露光され、シートA上に潜像が形成された後、搬送ローラ64、66等によって熱現像部18へ搬送される。その際、シートAは、塵埃除去ローラ136によって裏面および表面の

塵埃が除去される。

【0215】本発明で用いる熱現像装置の熱現像部18としては、前述の第1又は第2の実施形態の熱現像部を使用することが好ましい。熱現像部18は上記の如く構成されるが、更にシートAを熱現像部18に至る前に現像温度以下の温度で予備加熱しておくことが好ましい。これにより、現像ムラを更に低減することができる。また、図10に示されるように、熱現像部18の直前に粘着性を持つ塵埃除去ローラ132を配設し、熱現像部18に供給されるシートAの塵埃を除去することが好ましい。このようにすれば、塵埃の付着による現像ムラを防ぐことができる。そして、熱現像部18から排出されたシートAは、搬送ローラ対140によりガイドプレート142に案内され、排出ローラ対144からトレイ146に集配される。

【0216】本発明における熱現像感光材料の熱現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては、5～20秒が好ましく、8～15秒がより好ましい。

【0217】本発明において熱現像感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー（Ar<sup>+</sup>、He-Ne）、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0218】本発明は、銀画像による黑白画像を形成する医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料に対する熱現像方法として使用されることが好ましい。

【0219】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0220】＜実施例1＞

《下塗り支持体の作製》

（PET支持体の作製）テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66（フェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）中25℃で測定）のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175 $\mu$ mになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度は各

々、110℃、130℃であった。その後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。その後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0221】(表面コロナ処理)ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両\*

(下塗り支持体の作製)

(1) 下塗り塗布液の作製

処方1 (画像形成層側下塗り層用)

ペスレジンA-520 (高松油脂(株)製、30質量%溶液)	180g
バイロナールMD-1200 (東洋紡(株)製、34質量%溶液)	45g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5、10質量%溶液)	2g
ポリマー微粒子 (綜研化学(株)製、MP-1000、 平均粒径0.4μm)	0.9g
蒸留水	1000ml

【0223】

処方2 (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158g
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩 (8質量%水溶液)	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1質量%水溶液)	10ml
蒸留水	854ml

【0224】

処方3 (バック面側第2層用)

SnO <sub>2</sub> /SbO	
(9/1質量比、平均粒径0.038μm、17質量%分散物)	84g
ゼラチン (10質量%水溶液)	89.2g
メトロースTC-5 (信越化学(株)製、2質量%水溶液)	8.6g
ポリマー微粒子 (綜研化学(株)製、MP-1000)	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1質量%水溶液)	10ml
NaOH (1質量%)	6ml
プロキセル (ICI社製)	1ml
蒸留水	805ml

【0225】(下塗り支持体の作製) 上記厚さ175μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面各々に、上記コロナ放電処理を施した後、片面(画像形成層面)に上記下塗り塗布液処方1をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m<sup>2</sup>(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方2をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方3をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0226】《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

\*面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0222】

塩基プレカーサー化合物11を64g、ジフェニルスルホン28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(アイメックス(株)製、1/4 Gallonサンドグラインダーミル)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2μmの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0227】(染料固体微粒子分散液の調製) シアニン染料化合物13を9.6gおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(アイメックス(株)製、1/4 Gallonサンドグラインダーミル)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2μmの染料固体微粒子分散液を得た。

【0228】(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基ブレカーサーの固体微粒子分散液(a)70g、上記染料固体微粒子分散液56g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8.0 $\mu$ m、粒径標準偏差0.4)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物14を0.2g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0229】(バック面保護層塗布液の調製)容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、tert-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度15]0.15g、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>K32mg、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0230】《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH

5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0231】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり $1.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシーN'-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $3.7 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $4.9 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。

【0232】調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径0.046 $\mu$ m、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0233】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を49℃に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり $7.5 \times 10^{-4}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $1.1 \times 10^{-4}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して $3.3 \times 10^{-3}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径0.080 $\mu$ m、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0234】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aを固体分散物(ゼラチン水溶液)で添加量を銀1モル当たり $6 \times 10^{-3}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $5.2 \times 10^{-4}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にし

て、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.038\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0235】《塗布液用混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7\times 10^{-3}$ モル添加した。

【0236】《脂肪酸銀分散物の調製》ベヘン酸（ヘンケル社製、Edenor C22-85R）87.6kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定で各々93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、スチームトレースにより保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるようにスチーム開度を調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0237】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $45\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、

平均値で $a=0.14\mu\text{m}$ 、 $b=0.4\mu\text{m}$ 、 $c=0.6\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。（a、b、cは本文の規定）乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、PVA-217）7.4gおよび水を添加し、全体量を385gとしてからホモミキサーにて予備分散した。次に予備分散済みの原液を分散機（マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、マイクロフルイダイザー

M-110S-EH、G10Zインタラクションチャンバー使用）の圧力を $1750\text{kg}/\text{cm}^2$ に調節して、3回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0238】《還元剤錯体の25質量%分散物の調製》還元剤I-11と水素結合性化合物II-3の1:1錯体と、還元剤I-26と水素結合性化合物II-3の1:1錯体との1:1混合物10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0239】《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、UVM-2）にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過した。

【0240】《有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-3の調製》トリプロモメチルフェニルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP203）の20質量%水溶液5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、よく混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型ビーズミル（アイメックス（株）製、U

VM-2)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、

10 収納後、使用までは10℃以下で保管した。  
【0241】《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-4の調製》有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-3と同様に、但し、トリプロモメチルフェニルスルホン5kgの代わりにN-ブチル-3-トリプロモメタンスルホンルベンズアミド5kgを用い、分散し、この有機ポリハロゲン化合物が25質量%となるように希釈し、ろ過を行った。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であ

20 った。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。  
【0242】《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》8kgの変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、MP203)を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

30 【0243】《顔料の20質量%分散物の調製》C.I. Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加しよく混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(アイメックス(株)製、1/4Gサンドグラインダーミル)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21 $\mu$ mであった。

40 【0244】《SBRラテックス40質量%の調製》下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものを限外濾過(UF)精製用モジュール(ダイセン・メンブレン・システム(株)製、FS03-FC-FUYO3A1)を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデットーBLを0.22質量%になるよう添加した。更にNaOHとNH<sub>4</sub>OHを用いてNa<sup>+</sup>イオン:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン=1:2.3(モル比)になるように添加し、pH8.4に調整した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス:-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテッ

クス)平均粒径0.1 $\mu$ m、濃度45質量%、25℃、相対湿度60%における平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は伝導度計(東亜電波工業(株)製、CM-30S)を使用し、ラテックス原液(40質量%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0245】《画像形成層塗布液の調製》上記で得た顔料の20質量%水分散物を1.1g、脂肪酸銀分散物103g、ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-205)の20質量%水溶液5g、還元剤錯体の25質量%分散物26.0g、有機ポリハロゲン化合物分散物-3、-4を1:3(重量比)で総量7.5g、メルカプト化合物10%分散物9.5g、限外濾過(UF)精製しpH調整したSBRラテックス(-St(70.5)-Bu(26.5)-AA(3)-のラテックス:Tg:23℃)40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液18mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aの10gをよく混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ70ml/m<sup>2</sup>となるように送液し、塗布した。上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa·s]であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]において各々1500、220、70、40、20[mPa·s]であった。

【0246】《画像形成面中間層塗布液の調製》ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA-205)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No.1ローター、60rpm)で21[mPa·s]であった。

50 【0247】《画像形成面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾ

ールOT (アメリカンサイアナミド社製) の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No. 1ローター、60rpm) で17 [mPa・s] であった。

【0248】《画像形成面保護層第2層塗布液の調製》  
イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比64/9/20/5/2) ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度=15] の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径0.7μm) 4g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径4.5μm) 21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No. 1ローター、60rpm) で9 [mPa・s]

であった。

【0249】《熱現像感光材料001~002の作製》  
上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m<sup>2</sup>となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層 (ハロゲン化銀の塗布銀量0.14g/m<sup>2</sup>)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料001を作製した。また、画像形成層塗布液として、さらに上記化合物D-1を上記還元剤錯体の1/20モル量で添加したものをを用いて同様に熱現像感光材料の試料002を作製した。

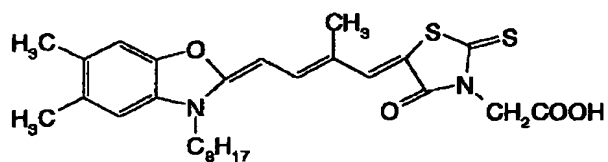
【0250】塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃で相対湿度40~60%で調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、画像形成面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0251】

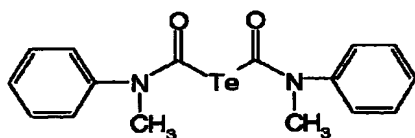
【化31】

105  
分光増感色素 A

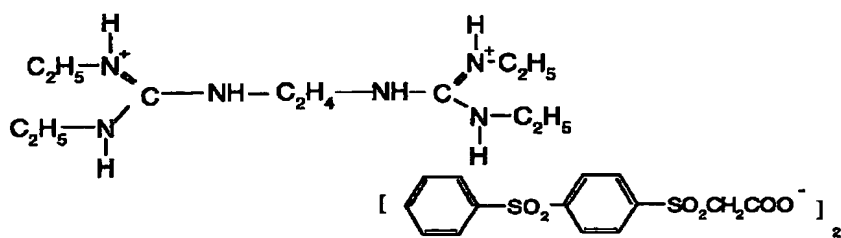
106



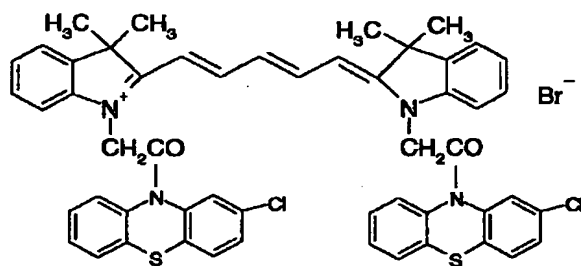
テルル増感剤 B



塩基プレカーサー化合物 1 1



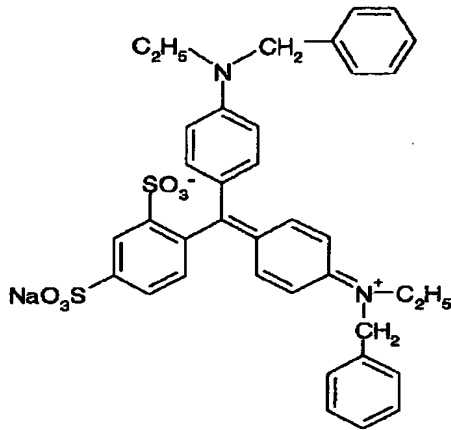
シアニン染料化合物 1 3



【0252】

【化32】

## 青色染料化合物14



## 【0253】《評価》

(写真性能の評価) 自動現像機として、図12記載の自動現像装置P1と図13記載の自動現像装置P2を用意\*

\*した。いずれも、最大60mW (IIIB) 出力の660nm半導体レーザー搭載した。上記にて作製された熱現像感光材料001、002の各試料をレーザー露光(自動現像機間一定条件)したのち、熱現像(約120℃にて一定)し、搬送速度を変えて熱現像時間を変化させた。得られた画像の評価を濃度計により行った。

【0254】評価は、試験No. 1の試料感度を基準にした相対感度( $\Delta S$ )、最小濃度( $D_{min}$ )、最大濃度( $D_{max}$ )を測定することにより行った。また、画像ムラについては、濃度1.0の仕上がりになるように均一な露光を行い、現像後のフィルムの濃度ムラを以下の尺度で官能的に評価した。

○ ほとんど濃度ムラがない

△ 濃度ムラがあるが実用上許容される範囲内である

× 濃度ムラがあり実用上問題である

これらの結果も表2に記載した。

## 【0255】

【表2】

試験No.	試料No.	自動熱現像装置	現像時間(秒)	相対感度 $\Delta S$	最大濃度 $D_{max}$	画像ムラ	備考
1	001	P1	24	$\pm 0$	3.85	○	比較
2	001	P1	16	-0.06	3.64	△	比較
3	001	P1	14	-0.10	3.39	△	比較
4	001	P1	12	-0.15	3.08	×	比較
5	001	P1	10	-0.22	2.45	×	比較
6	002	P1	24	0.25	4.05	○	比較
7	002	P1	16	0.16	4.07	○	比較
8	002	P1	14	0.11	4.04	△	比較
9	002	P1	12	0.05	3.94	△	比較
10	002	P1	10	-0.01	3.88	×	比較
11	001	P2	24	0.02	3.88	○	比較
12	001	P2	16	-0.05	3.64	○	比較
13	001	P2	14	-0.09	3.40	○	比較
14	001	P2	12	-0.13	3.10	△	比較
15	001	P2	10	-0.21	2.55	△	比較
16	002	P2	24	0.28	4.10	○	本発明
17	002	P2	16	0.19	4.10	○	本発明
18	002	P2	14	0.13	4.08	○	本発明
19	002	P2	12	0.08	4.02	○	本発明
20	002	P2	10	0.01	3.95	○	本発明

【0256】本発明の方法にしたがって、小型で省スペースの自動熱現像装置P2を用いて処理した場合は、高速処理でも十分な感度を実現することができた。また、自動熱現像装置P1を用いて処理した場合よりも濃度ムラが少なく均一な仕上がりを示した。

【0257】＜実施例2＞実施例1の試料001、002に対して、各々使用するSBRラテックスのTgを表3に示すように変更(スチレンとブタジエンの比率で調製)した他は実施例1と全く同様にして試料を001A

～D、002A～Dを作製し、感度と画像保存性の評価を行った。自動現像装置はP2を用い、現像時間は14秒とした。画像保存性の評価は、各試料を60℃相対湿度50%条件下で3日間保管し、この間に増加したカブリ濃度( $\Delta D_{min}$ )を測定した。その結果を表3に示した。

## 【0258】

【表3】



試験No.	試料No.	SBRラテックス T <sub>g</sub> (°C)	相対感度 ΔS	画像保存性 ΔDmin	画像ムラ
21	001	23	±0	0.10	○
22	001A	17	0.02	0.18	○
23	001B	20	0.01	0.13	○
24	001C	30	-0.04	0.09	△
25	001D	40	-0.12	0.08	△
26	002	23	0.23	0.10	○
27	002A	17	0.27	0.25	○
28	002B	20	0.25	0.13	○
29	002C	30	0.22	0.08	○
30	002D	40	0.21	0.06	○

【0259】表3より、T<sub>g</sub>が20℃以上のラテックスと組み合わせたときにより高感度でかつ優れた画像保存性を示すことが分かる。

【0260】＜実施例3＞実施例1の試料002において、熱現像装置として図14の小型で省スペース型自動現像装置P3を用いて実施例1と同様のテストを行った。その結果、実施例1で熱現像装置P2を用いた場合と同様の結果が得られた。

【0261】＜実施例4＞実施例1の試料002において、画像形成層中の顔料を除いた以外は同様にして熱現像感光材料の試料003を作製した。試料003を用いて、実施例1と同様に画像ムラ、感度、画像保存性の評価を行った。その結果、実施例1の試料002と同等の結果が得られた。

【0262】＜実施例5＞

(PET支持体の作成)テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後1\*30

\*30℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0263】これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0264】(表面コロナ処理)ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0265】

(下塗り支持体の作成)

(1)下塗層塗布液の作成

処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-520(30質量%溶液)	59g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5)10質量%溶液	5.4g
綜研化学(株)製MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	0.91g
蒸留水	935ml

【0266】

40

処方②(バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158g
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S- トリアジンナトリウム塩 8質量%水溶液	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0267】

処方③(バック面側第2層用)

SnO<sub>2</sub>/SbO(9/1質量比、平均粒径0.038μm、17質量%分散

111	物)	112
	ゼラチン(10質量%水溶液)	84g
	信越化学(株)製 メトロースTC-5(2質量%水溶液)	89.2g
	綜研化学(株)製 MP-1000	8.6g
	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	0.01g
	NaOH(1質量%)	10ml
	プロキセル(ICI社製)	6ml
	蒸留水	1ml
		805ml

【0268】上記厚さ175 $\mu$ mの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面(感光性層面)に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6ml/m<sup>2</sup>(片面当たり)になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面(バック面)に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7ml/m<sup>2</sup>になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

#### 【0269】(バック面塗布液の調製)

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)塩基プレカーサー化合物-11を64g、ジフェニルスルホン28gおよび花王(株)製界面活性剤デモールN10gを蒸留水220mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2 $\mu$ mの塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【0270】(染料固体微粒子分散液の調製)シアニン染料化合物-13を9.6gおよびp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8gを蒸留水305mlと混合し、混合液をサンドミル(1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス(株)製)を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2 $\mu$ mの染料固体微粒子分散液を得た。

【0271】(ハレーション防止層塗布液の調製)ゼラチン17g、ポリアクリルアミド9.6g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)56g、上記染料固体微粒子分散液50g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒子サイズ8 $\mu$ m、粒径標準偏差0.4)1.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.03g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2g、青色染料化合物-14を0.1g、黄色染料化合物-1を0.1g、水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0272】(バック面保護層塗布液の調製)容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノ

キシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、フッ素系界面活性剤(F-1:N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩)37mg、フッ素系界面活性剤(F-2:ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度15])150mg、フッ素系界面活性剤(F-3)64mg、フッ素系界面活性剤(F-4)32mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95)8.8g、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

#### 【0273】(ハロゲン化銀乳剤の調製)

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5mol/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.3gとヨウ化カリウム0.8gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンゾイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム44.2gとヨウ化カリウム2.2gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり1 $\times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり3 $\times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0274】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら3

8℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシー-N''-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

【0275】調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカム法を用いて80%と求められた。

【0276】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を47℃に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として $7.5 \times 10^{-4}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $1.1 \times 10^{-4}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して $3.3 \times 10^{-3}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0277】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aと分光

増感色素Bのモル比で1:1を固体分散物(ゼラチン水溶液)として添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として $6 \times 10^{-3}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $5.2 \times 10^{-4}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.034 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。

【0278】《塗布液用混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨウダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0279】《脂肪酸銀分散物の調製》ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)87.6Kg、蒸留水423L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0280】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0281】得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト

比5. 2、平均球相当径0. 52  $\mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数15%のりん片状の結晶であった。(a、b、cは本文の規定)

【0282】乾燥固形分260Kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)19. 3Kgおよび水を添加し、全体量を1000Kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー(みづほ工業製:PM-10型)で予備分散した。

【0283】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクシオンチャンバー使用)の圧力を1260kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、ペヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管武熱交換器をインタラクシオンチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0284】(還元剤分散物の調製)

【0285】《還元剤錯体-1分散物の調製》還元剤錯体-1(6, 6'-d i -t -ブチル-4, 4'-ジメチル-2, 2'-ブチリデンジフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体)10Kg、トリフェニルホスフィンオキシド0. 12Kgおよび変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0. 5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0. 2gと水を加えて還元剤の濃度が22質量%になるように調製し、還元剤錯体-1分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径0. 45  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径1. 4  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径3. 0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0286】《還元剤-2分散物の調製》還元剤-2(6, 6'-d i -t -ブチル-4, 4'-ジメチル-2, 2'-ブチリデンジフェノール)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0. 5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0. 2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0. 40  $\mu\text{m}$ 、最

大粒子径1. 5  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3. 0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0287】《水素結合性化合物-1分散物の調製》水素結合性化合物-1(トリ(4-t -ブチルフェニル)ホスフィンオキシド)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液16Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0. 5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0. 2gと水を加えて水素結合性化合物の濃度が25質量%になるように調製し、水素結合性化合物-1分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物の分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径0. 35  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径1. 5  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3. 0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0288】《現像促進剤-1分散物の調製》現像促進剤-1を10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポバールMP203)の10質量%水溶液20Kgに、水10Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0. 5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0. 2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0. 48  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径1. 4  $\mu\text{m}$ 以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径3. 0  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0289】現像促進剤-2および色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、20質量%の分散液を得た。

【0290】(ポリハロゲン化合物の調製)

《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-1(トリプロモメタンスルホンルベンゼン)10Kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポバールMP203)の20質量%水溶液10Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0. 4Kgと、水14Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0. 5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0. 2gと水を加

えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0291】《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-2（N-ブチル-3-トリプロモメタンスルホンルベンゾアミド）10Kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバールMP203）の10質量%水溶液20Kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4Kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加熱し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1.3\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0292】《フタラジン化合物-1溶液の調製》8Kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgとフタラジン化合物-1（6-イソプロピルナフタジン）の70質量%水溶液14.28Kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0293】（メルカプト化合物の調製）  
《メルカプト化合物-1水溶液の調製》メルカプト化合物-1（1-（3-スルホフェニル）-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩）7gを水99.3gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0294】《メルカプト化合物-2水溶液の調製》メルカプト化合物-2（1-（3-メチルウレイド）-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩）20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0295】《顔料-1分散物の調製》C. I. Pigment Blue 60を64gと花王（株）製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径 $0.5\text{mm}$ のジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、

分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス（株）製）にて25時間分散し、顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0296】《SBRラテックス液の調製》 $T_g = 22^\circ\text{C}$ のSBRラテックスは以下により調整した。重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.0質量、ブタジエン27.0質量およびアクリル酸3.0質量を乳化重合させた後、80℃で8時間エージングを行った。その後40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成（株）製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用した $\text{Na}^+$ イオンと $\text{NH}_4^+$ イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1Kgに対してベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩7%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。

【0297】（SBRラテックス：-St（70.0）-Bu（27.0）-AA（3.0）-のラテックス） $T_g 22^\circ\text{C}$   
平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、濃度43質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm（イオン伝導度の測定は東亜電波工業（株）製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液（43質量%）を25℃にて測定）、pH8.4  $T_g$ の異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調整できる。

【0298】《乳剤層（感光性層）塗布液-1の調製》上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水276ml、顔料-1分散物33.2g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテックス（ $T_g : 22^\circ\text{C}$ ）液1082g、還元剤錯体-1分散物299g、現像促進剤-1分散物6g、メルカプト化合物-1水溶液9ml、メルカプト化合物-2水溶液27mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A117gを添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0299】上記乳剤層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃（No. 1ローター、60rpm）で25[mPa・s]であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ230、60、46、24、18[mPa・s]であった。

【0300】塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり0.38mgであった。

【0301】《乳剤層（感光性層）塗布液-2の調製》  
上記で得た脂肪酸銀分散物1000g、水276ml、  
顔料-1分散物32.8g、有機ポリハロゲン化合物-  
1分散物21g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物58  
g、フタラジン化合物-1溶液173g、SBRラテッ  
クス（Tg：20℃）液1082g、還元剤-2分散物  
155g、水素結合性化合物-1分散物55g、現像促  
進剤-1分散物4g、現像促進剤-2分散物6g、色調  
調整剤-1分散物2g、メルカプト化合物-2水溶液6  
mlを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A  
117gを添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのま  
まコーティングダイへ送液し、塗布した。上記乳剤層塗  
布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃  
（No. 1ローター、60rpm）で40[mPa・s]  
であった。レオメトリックスファーマーイースト株式会  
社製RFSフルドスペクトロメーターを使用した25  
℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、1  
00、1000[1/秒]においてそれぞれ530、1  
44、96、51、28[mPa・s]であった。

【0302】塗布液中のジルコニウム量は銀1gあたり  
0.25mgであった。

【0303】《乳剤面中間層塗布液の調製》ポリビニル  
アルコールPVA-205（クラレ（株）製）1000  
g、顔料の5質量%分散物272g、メチルメタクリレ  
ート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチル  
メタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比  
64/9/20/5/2）ラテックス19質量%液42  
00mlにエアロゾールOT（アメリカンサイアナミド  
社製）の5質量%水溶液を27ml、フタル酸二アンモ  
ニウム塩の20質量%水溶液を135ml、総量100  
00gになるように水を加え、pHが7.5になるよう  
にNaOHで調整して中間層塗布液とし、9.1ml/  
m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液  
の粘度はB型粘度計40℃（No. 1ローター、60r  
pm）で58[mPa・s]であった。

【0304】《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナ  
ートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレ  
ート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチル  
メタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比6  
4/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液8  
0g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23m  
l、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、  
0.5mol/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾール  
OT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液  
を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソ  
チアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるよう\*

ベヘン酸銀

顔料（C. I. Pigment Blue 60）

ポリハロゲン化合物-1

ポリハロゲン化合物-2

\*に水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん  
26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したも  
のを18.6ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイ  
へ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.  
1ローター、60rpm）で20[mPa・s]であっ  
た。

【0305】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナ  
ートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレ  
ート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチル  
メタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比6  
4/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液1  
02g、フッ素系界面活性剤（F-1：N-パーフルオ  
ロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウ  
ム塩）の5質量%溶液を3.2ml、フッ素系界面活性  
剤（F-2：ポリエチレングリコールモノ（N-パーフ  
ロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノ  
エチル）エーテル〔エチレンオキシド平均重合度=1  
5〕）の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT  
（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23  
ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径0.  
7μm）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均  
粒径4.5μm）21g、4-メチルフタル酸1.6  
g、フタル酸4.8g、0.5mol/L濃度の硫酸4  
4ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650  
gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうば  
んと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445  
mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを  
表面保護層塗布液とし、8.3ml/m<sup>2</sup>になるように  
コーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度  
計40℃（No. 1ローター、60rpm）で19[m  
Pa・s]であった。

【0306】《熱現像感光材料-004の作成》上記下  
塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液  
を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04g/m<sup>2</sup>と  
なるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布  
量が1.7g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥  
し、バック層を作成した。

【0307】バック面と反対の面に下塗り面から乳剤  
層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスラ  
イドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材  
料の試料を作成した。このとき、乳剤層と中間層は31  
℃に、保護層第一層は36℃に、保護層第一層は37℃  
に温度調整した。乳剤層の各化合物の塗布量（g/  
m<sup>2</sup>）は以下の通りである。

【0308】

5.55

0.036

0.12

0.37

121

フタラジン化合物-1

SBRラテックス

還元剤錯体-1

現像促進剤-1

メルカプト化合物-1

メルカプト化合物-2

ハロゲン化銀 (Agとして)

【0309】塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30mmとし、減圧量の圧力を大気圧に対して196~882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃で湿度40~60%RHで調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0310】作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が13\*

ベヘン酸銀

顔料 (C. I. Pigment Blue 60)

ポリハロゲン化合物-1

ポリハロゲン化合物-2

フタラジン化合物-1

SBRラテックス

還元剤-2

水素結合性化合物-1

現像促進剤-1

現像促進剤-2

色調調整剤-1

メルカプト化合物-2

ハロゲン化銀 (Agとして)

【0313】以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

122

0.19

9.97

1.41

0.024

0.002

0.012

0.091

\* 0秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

10 【0311】《熱現像感光材料-005の作成》熱現像感光材料-004に対して、乳剤層塗布液-1を乳剤層塗布液-2に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物15を除き、バック面保護層および乳剤面保護層のフッ素系界面活性剤をF-1、F-2、F-3およびF-4からそれぞれF-5、F-6、F-7およびF-8に変更した他は熱現像感光材料-004と同様にして熱現像感光材料-005を作製した。このときの乳剤層の各化合物の塗布量 (g/m<sup>2</sup>) は以下の通りである。

【0312】

5.55

0.036

0.12

0.37

0.19

9.67

0.81

0.30

0.024

0.015

0.010

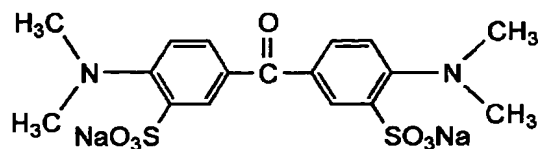
0.002

0.091

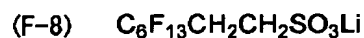
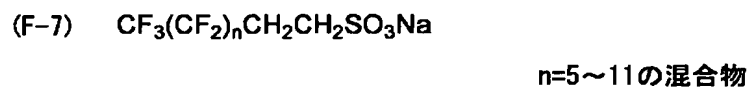
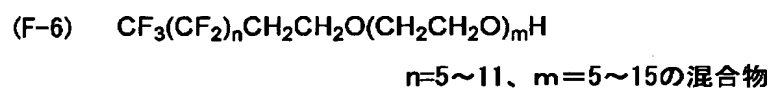
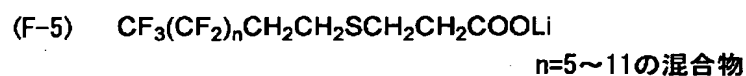
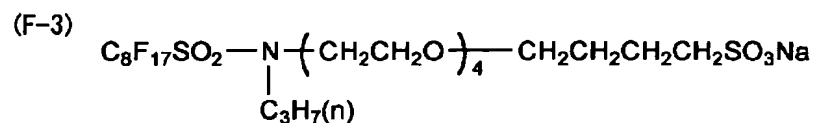
【0314】

【化33】

123  
黄色染料化合物-1



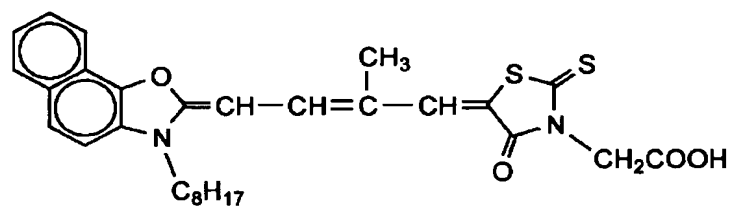
## フッ素系界面活性剤



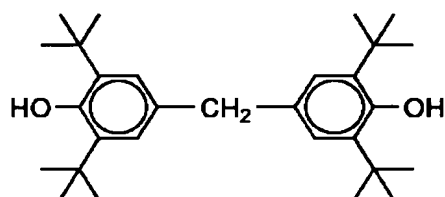
【0315】

\* \* 【化34】

## 分光増感色素B



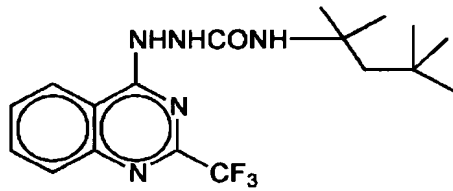
## (色調調整剤-1)



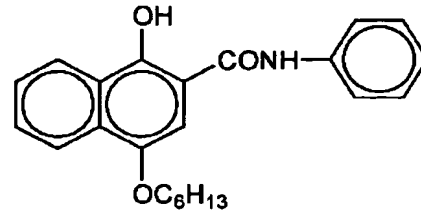
【0316】

【化35】



125  
(現像促進剤-1)

(現像促進剤-2)



【0317】(写真性能の評価) 得られた試料は半切サイズに切断し、25℃50%の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料) PET 10 μm / PE 12 μm / アルミ箔 9 μm / Ny 15 μm / カーボン3%を含むポリエチレン 50 μm

酸素透過率: 0 ml / atm · m<sup>2</sup> · 25℃ · day、  
水分透過率: 0 g / atm · m<sup>2</sup> · 25℃ · day

【0318】上記熱現像感光材料-004に対して本発明の現像促進剤を表4に示したように変更した他は熱現像感光材料-004と全く同様にして試料101~105を作製した。現像促進剤の塗布量は熱現像感光材料-004の現像促進剤-1を除去するかまたはこれと同一モル量で置き換える変更を行った。これらの感光材料は14秒の熱現像処理を行い、感度、最大濃度および画像ムラを評価した。以上の結果をまとめて表4に示した。

【0319】

【表4】

試験 No.	試料 No.	現像促進剤	自動熱現像装置	現像時間 (秒)	相対感度 (ΔS)	最大濃度 (Dmax)	画像ムラ	備考
101	101	なし	P1	24 秒	±0.00	3.66	○	比較例
102	102	D-1	"	"	+0.25	3.92	△	"
103	103	D-3	"	"	+0.22	3.90	△	"
104	104	D-4	"	"	+0.24	3.88	△	"
105	105	D-6	"	"	+0.21	3.91	△	"
106	106	なし	"	14 秒	-0.10	3.54	×	"
107	107	D-1	"	"	+0.15	3.91	△	"
108	108	D-3	"	"	+0.12	3.88	△	"
109	109	D-4	"	"	+0.14	3.87	△	"
110	110	D-6	"	"	+0.11	3.89	△	"
111	101	なし	P2	24 秒	+0.02	3.68	○	"
112	102	D-1	"	"	+0.26	3.95	○	本発明
113	103	D-3	"	"	+0.23	3.93	○	"
114	104	D-4	"	"	+0.26	3.91	○	"
115	105	D-6	"	"	+0.22	3.94	○	"
116	106	なし	"	14 秒	-0.08	3.57	○	比較例
117	107	D-1	"	"	+0.18	3.95	○	本発明
118	108	D-3	"	"	+0.14	3.93	○	"
119	108	D-4	"	"	+0.17	3.90	○	"
120	110	D-6	"	"	+0.13	3.92	○	"

【0320】《評価》

(写真性能の評価) 実施例1と同様に自動熱現像機として図12記載の自動熱現像装置P1と図13記載の自動熱現像装置P2を用いて、表4のように作成した試料101~110を実施例1と同様な条件でレーザー露光、熱現像を行った。試験No. 101の試料感度を基準に

して相対感度 (ΔS)、最大濃度 (Dmax) 及び画像ムラの評価を実施例1と同様に行った。得られた結果を表4に示す。表4の結果が示すように本発明の熱現像感光材料の熱現像方法にしたがって、小型で省スペースの自動熱現像装置P2を用いて処理した場合は、高速処理でも十分な感度を実現することができた。また自動熱

像装置 P 1 を用いて処理した場合よりも画像ムラが少なく均一な仕上がりを示した。

### 【0321】

【発明の効果】本発明の熱現像方法によれば、熱現像活性が高い熱現像感光材料を高感度で迅速に熱現像することができ、しかも、濃度ムラがなくて保存性が高い画像を得ることができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 の実施形態の熱現像部の概略構成図である。

【図 2】 シートを移送する手段の他の形態を示す概略図である。

【図 3】 シートを移送する手段の更に他の形態を示す概略図である。

【図 4】 熱現像部における押さえローラの配置を示す要部概略図である。

【図 5】 熱現像部における他の押さえローラの配置を示す要部概略図である。

【図 6】 熱現像部における押さえローラの他の形態を示す要部概略図である。

【図 7】 シートを移送する手段の 1 形態を示す要部概略図である。

\* 【図 8】 第 2 の実施形態の熱現像部の概略構成図である。

【図 9】 熱現像部におけるプレートヒータとシートとの滑りを向上させる構成を示した概略図である。

【図 10】 熱現像装置の概略構成図である。

【図 11】 図 10 に示す熱現像装置における露光ユニットの要部概略図である。

【図 12】 熱現像装置 P 1 の概略構成図である。

【図 13】 熱現像装置 P 2 の概略構成図である。

10 【図 14】 熱現像装置 P 3 の概略構成図である。

【図 15】 熱現像装置 P 4 の概略構成図である。

### 【符号の説明】

10 熱現像装置

12 供給部

14 幅寄せ部

16 画像露光部

18 熱現像部

120 プレートヒータ

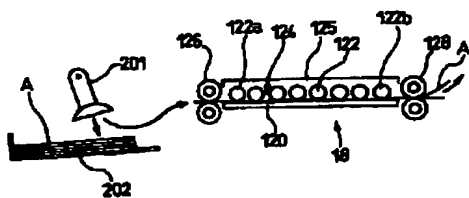
122 押さえローラ

20 124 記録材料搬送路

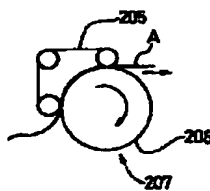
125 保温カバー

\* A 被熱処理シート（熱現像感光材料）

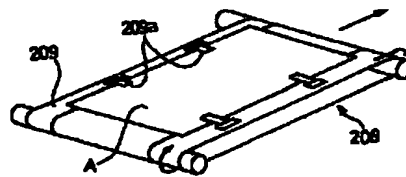
【図 1】



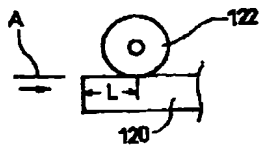
【図 2】



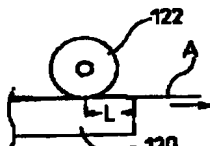
【図 3】



【図 4】



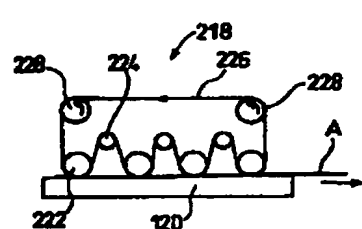
【図 5】



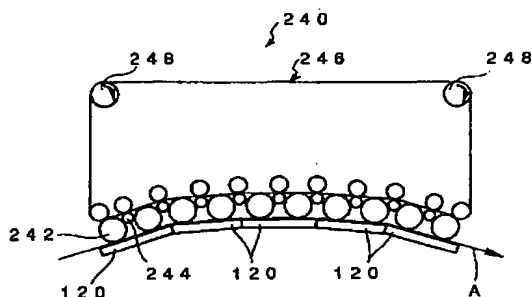
【図 6】



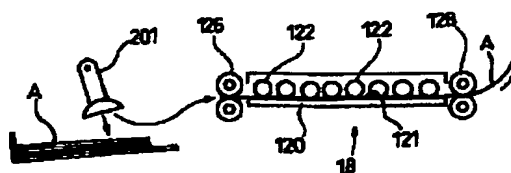
【図 7】



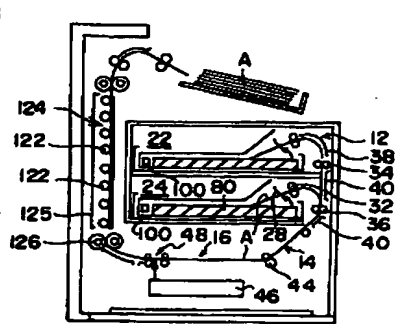
【図 8】



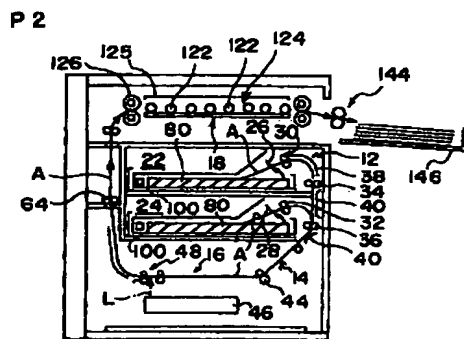
【図 9】



【図 1 4】



【图 1 3】



**P 4**

